ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

Т. XXII № 11

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXII 1958 № 11

НОЯБРЬ

Адрес редакции: Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-11807 Подписано к печати 3/XI 1958 г. Тираж 3050 экз. Зак. 963
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 4,0 Печ. л. 10,96 Уч.-изд. л. 11,0

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы XI Всесоюзного совещания по теоретической спектроскопии

(Москва, 2—10 декабря 1957 г.)

(Продолжение, см. № 6 и 9 за 1958 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. А. ВАЙНШТЕЙН и Г. Г. ДОЛГОВ

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕЧЕНИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ АТОМОВ ГЕЛИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Экспериментальные и теоретические исследования поляризации свечения при ударе имеют большое значение для теории столкновений атома с электроном. При возбуждении атомов Hg зависимость поляризации свечения от скорости падающих электронов изучалась Скинером и Эпплярдом [1], которые показали, что поляризация зависит от скорости падающих электронов не монотонно, достигая максимума на расстоянии 3 ÷ 4 eV от порога возбуждения. Этот результат не только количественно, но и качественно не согласуется с теорией, основанной на первом приближении Борна [2]. Со времени появления работы [1] по этому важному вопросу не было экспериментальных и теоретических исследований.

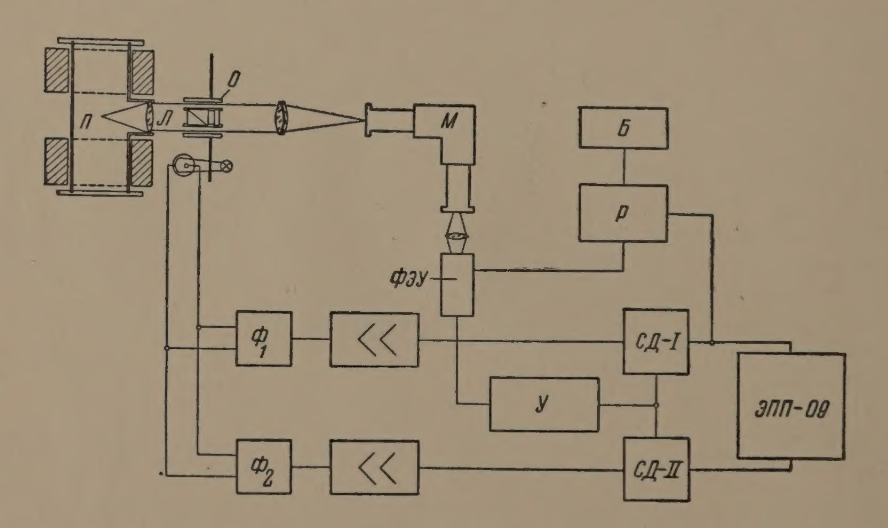


Рис. 1. Блок-схема установки: *П* — объем, где происходит возбуждение газа, *Л* — объектив, *О* — обтюратор, *М* — монохроматор, *Р* — схема регулировки питания фотоумножителя, *Б* — батарея, *У* — узкополосный усилитель, Φ_1 и Φ_2 — фазосдвигающие устройства

Нами было предпринято экспериментальное и теоретическое изучение этого явления при возбуждении атомов гелия. Блок-схема установки для исследования поляризации изображена на рис. 1. Исследуемый газ, находящийся в объеме *П* при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., возбуждался электронным пучком, плотность тока в котором достигала 5 μA мм$^{-2}$. Немонохроматичность электронов по скоростям равнялась в среднем 0,5÷0,7 eV. Возбуждающий электронный пучок помещался в однородное магнитное поле, направленное вдоль пучка. Тогда при изменении напряжения на управляющем электроде электронного прожектора, фокусировка и ток в нем не изменялись. Контрольные опыты показали, что по-

ляризация свечения не зависит от напряженности магнитного поля в пределах от 0 до 1000 Gs. Все дальнейшие измерения проводились при напряженности поля 100 Gs.

Параллельный пучок света после объектива Λ проходил через фигурный обтюратор, в центре которого находился поляроид. При помощи монохроматора *M* выделялась нужная спектральная линия. Свет, модулированный обтюратором *O*, попадал на фотоумножитель, а электрический сигнал после фотоумножителя усиливался узкополосным усилителем *У*. Можно показать, что сигнал на выходе усилителя имеет вид

$$A = (I_{\parallel} + I_{\perp}) \cos 2\omega t + (I_{\parallel} - I_{\perp}) \sin 2\omega t, \qquad (1)$$

где $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ — составляющие интенсивности света, поляризованные, соответственно, параллельно и перпендикулярно пучку электронов, ω — частота вращения обтюратора.

После усилителя сигнал попадает на два синхронных детектора CD-I и CD-II, коммутирующие напряжения на которых сдвинуты на 90° одно относительно другого. Благодаря этому напряжение на выходе первого детектора пропорционально $I_{\parallel} - I_{\perp}$, а напряжение на втором — $I_{\parallel} + I_{\perp}$. Сигнал после второго детектора подается на реохорд ЭПП-09, а сигнал от первого — на движок реохорда. Изменяя напряжение на управляющем электроде электронного прожектора, мы непосредственно получаем зависимость величины поляризации от скорости падающих электронов:

$$\Pi(v) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}. \qquad (2)$$

На рис. 2 приведены значения поляризации как функции скорости падающих электронов для трех линий гелия. Кривые поляризации имеют немонотонный ход зависимости от энергии падающих электронов. Как видно из рис. 2, при возбуждении состояния 3^1P (наблюдалась поляризация излучения с λ = 5016 Å) максимум достигается на расстоянии ~20 eV от порога, а в случае возбуждения состояния 3^3D и 4^1D (λ = 4471 Å и λ = = 4921 Å) — на расстоянии ~ 5 eV и, соответственно, ~15 eV от порога возбуждения.

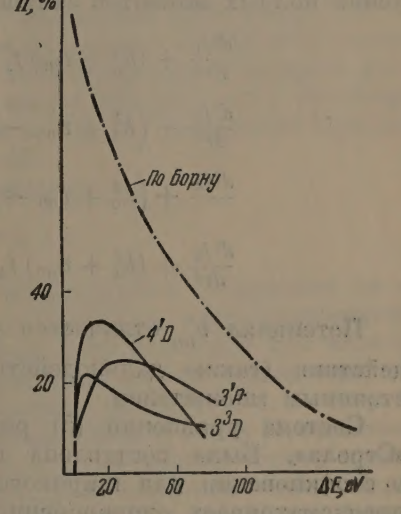


Рис. 2. Зависимость поляризации от энергии рассеянных электронов

При теоретическом обсуждении результатов мы будем рассматривать только возбуждение $1^1S - n^1P$-переходов атомов. Кривая поляризации, полученная для этого случая в первом борновском приближении, приведена на том же рисунке.

Результат $\Pi(v_{\text{пор}}) = 1$ легко можно получить из рассмотрения парциальных волн возбуждающего электрона. При малых энергиях электрона основную роль играют парциальные волны с наименьшим моментом *l*, допустимым законом сохранения. Поэтому при возбуждении $^1S - {}^1P$-перехода атома следует рассматривать $s - p$- и $p - s$-переходы падающего электрона. Можно показать, что сечения этих двух процессов σ_{s-p} и σ_{p-s} вычисляются независимо.

При $p - s$-переходе возбуждаются подуровни атома с $m_z = 0$ (*z* — направление падающего пучка электронов); при $s - p$-переходе возбуждаются подуровни $m_z = -1, 0; +1$ с равной вероятностью. Отсюда нетрудно получить для поляризации излучения в направлении, перпен-

дикулярном падающему пучку, формулу

$$\Pi(v) = \frac{\sigma_{p-s}}{\sigma_{p-s} + \frac{2}{3}\sigma_{s-p}}. \quad (3)$$

Нетрудно показать, что в первом борновском приближении

$$\sigma \sim k_0^{2l_0} \cdot k_1^{2l_1}, \quad (4)$$

где индексы 0 и 1 соответствуют начальному и конечному состоянию. Отсюда следует, что вблизи порога $\sigma_{s-p} \ll \sigma_{p-s}$ и $\Pi(v_{\text{пор}}) = 1$. Учет обмена не меняет этого результата.

Учет искажения падающей и рассеянной волны средним полем атома не изменяет сколько-нибудь существенно соотношение между $s-p$- и $p-s$-рассеянием вблизи порога [3]. Это связано с малым радиусом действия экспоненционально затухающего поля атома.

Для получения более правильного хода поляризации вблизи порога нужно, по-видимому, учитывать дальнодействующие члены в уравнениях Шредингера для падающих и рассеянных волн. Примером может служить член взаимодействия между упруго и неупруго рассеянными волнами. Учет этого члена в управлении для упругого рассеяния называют учетом сильной связи. В этом случае радиальные уравнения в представлении полных моментов запишутся в виде

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2f_1}{dr^2} + (k_0^2 + v_{00})\, f_1 = v_{01}\, f_2; \\ &\frac{d^2f_2}{dr^2} + \left(k_1^2 + v'_{nn} - \frac{2}{r^2}\right) f_2 = v_{01}\, f_1; \end{aligned}\right\} \quad (s-p)$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2f_3}{dr^2} + \left(k_0^2 + v_{00} - \frac{2}{r^2}\right) f_3 = v'_{01}\, f_4; \\ &\frac{d^2f_4}{dr^2} + (k_1^2 + v_{nn})\, f_4 = v'_{01}\, f_3; \end{aligned}\right\} \quad (p-s) \quad (5)$$

Потенциал v'_{nn} отличается от v_{nn} наличием члена дипольного взаимодействия (также дальнодействующего). v_{01} и v'_{01} отличаются лишь постоянным множителем.

Система уравнений (5) решалась на электронной счетной машине «Стрела». Была составлена программа, позволяющая решать задачу о столкновении для широкого класса атомов и переходов. Программа предусматривает одновременное решение четырех уравнений типа (5), определение фаз по асимптотическому ходу решений и вычисление двух сечений (например, σ_{s-p} и σ_{p-s}). Весь процесс счета полностью автоматизирован.

В настоящее время получены лишь предварительные результаты. Для перехода $1^1S - 3^1P$ атома гелия при $k_1 = 0{,}2$ было получено, в частности $\sigma_{s-p} > \sigma_{p-s}$.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Skinner H. W. Appleyard E. T. S., Proc. Roy. Soc., **117A**, 224 (1928).
2. Бете Г., Квантовая механика простейших систем.— ОНТИ, 1935.
3. Долгов Г. Г., Оптика и спектроскопия, **4**, 268 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. ЛОХТЕ-ХОЛЬТГРЕВЕН

ИЗЛУЧЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА ВОДОРОДА

Процессы присоединения электронов к нейтральным атомам водорода и излучения отрицательных ионов происходят в коллосальных масштабах на поверхности Солнца. Там, с одной стороны, имеется толстый слой атмосферы Н-атомов, так как температура поверхности Солнца достаточна для полной диссоциации молекул H_2; с другой стороны, там много и свободных электронов, получающихся в результате ионизации как атомов водорода, так и атомов металлов, особенно щелочных. Такие свободные электроны время от времени присоединяются к Н-атомам и образуют Н-ионы. При этом высвобождается энергия, доходящая до нас в виде излучения. Так как относительная скорость Н-атомов и электронов принимает всевозможные значения в весьма широких пределах, то излучается непрерывный спектр, который всем нам известен как дневной свет. Эта гипотеза возникновения дневного света предложена Вильдтом [1]. Результаты соответствующих расчетов Чандрасекара, касающиеся интенсивности и распределения по длинам волн излучения отрицательного иона, столь хорошо согласуются с солнечными наблюдениями, что в настоящее время ни один астрофизик не сомневается в том, что солнечный свет действительно следует приписать излучению H^-.

Основной процесс описывается соотношением:

$$H_{атом} + \varepsilon = H^- + h\nu.$$

H^- является стабильным ионом, по конфигурации электронов он соответствует гелию. Его стабильность установлена масс-спектрографически. Однако впервые ион H^- был найден уже Нернстом при электролизе расплавленного LiH, который, вопреки тогдашним ожиданиям, диссоциировал на Li^+ и H^-. Работа ионизации иона H^-, т. е. энергия, освобождаемая вследствие присоединения электрона к атому Н, составляет только 0,75 V. Если для других элементов непрерывный спектр простирается, как обычно, от «границы серии» в сторону коротких волн, то в данном случае энергия свободно-свободных переходов электронов в поле Н-атома — того же порядка, что и работа ионизации. Поэтому непрерывный спектр H^- как свободно-связанных, так и свободно-свободных переходов простирается весьма далеко от инфракрасной, через всю видимую — в ультрафиолетовую область длин волн. Точное распределение интенсивности можно определить только расчетом, который, в отличие от других атомов, может для случая водорода быть выполнен точно.

В то время как распределение интенсивности в спектре Солнца соответствует расчетам Чандрасекара, перед физиком возникает вопрос, почему, собственно, знакомые нам гейсслеровы трубки, наполненные водородом, не излучают «солнечного света». Было бы интересно искусственно воспроизвести солнечный свет в разрядной трубке, наполненной водородом. Возможно, что получить такое излучение в большом масштабе представляло бы и технический интерес. Оказывается, однако, что процесс образования H^- не очень легко поддается наблюдению, так как процессы, имеющие место при различных температурах, сильно отличаются один от другого.

Если температура слишком низка, то атомов нет, есть лишь молекулы H_2, непрерывный спектр иона H^- не может возникнуть.

Если температура превышает 3000°, то диссоциировано достаточное число молекул, т. е. атомы налицо, нет, однако, достаточного числа свободных электронов.

Если температура еще выше, то часть H-атомов ионизирована. Теперь имеются и электроны, и атомы в числе, достаточном для образования ионов H^- и, соответственно, для наблюдения непрерывного спектра H^-.

Если температура еще несколько выше, то возникает много H^+-ионов, которые, в свою очередь, перехватывают электроны. Следовательно, преобладает простая рекомбинация:

$$H^+ + \varepsilon = H + h\nu.$$

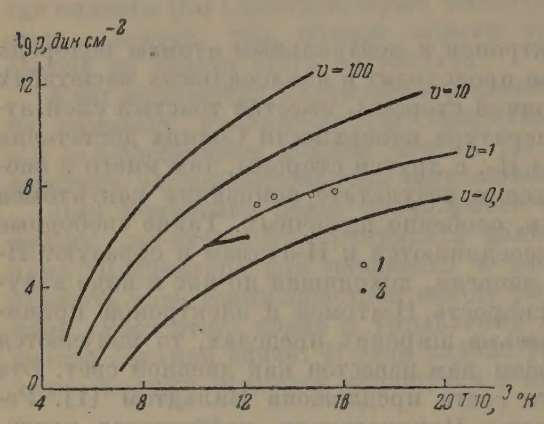


Рис. 1. Теоретическое отношение $v = I_{H^-} / I_H$ для чистой водородной атмосферы как функция температуры и давления (по Vitense): 1 — значения, полученные в дуговом разряде, 2 — значения, полученные с искрой

Положение вещей можно уяснить себе при помощи рис. 1, на котором представлены кривые зависимости давления газа от температуры; каждая кривая соответствует постоянному отношению $v = I_{H^-}/I_H$ интенсивности излучения H^- к рекомбинационному излучению. Из рисунка видно, что для получения сплошного спектра H^- высокой интенсивности нужны температуры приблизительно ниже 8000°K и возможно большее давление.

При расчете кривых рис. 1 принята чисто водородная атмосфера. Каковы условия на Солнце? Поверхностная температура там — порядка 5000—6000°, давление — около $10^4 \div 10^5$ дин см$^{-2}$, отсюда отношение интенсивностей $v \sim 100$. Еще одно обстоятельство: в солнечной атмосфере больше свободных электронов, чем в чисто водородной атмосфере — за счет легко ионизируемых элементов. Таким образом, практически весь непрерывный спектр Солнца обусловлен излучением H^-. Обсудим, создает ли в условиях лабораторных опытов какие-либо преимущества добавление к водороду легко ионизируемых элементов, которые, возможно, увеличили бы плотность электронов, и при этом повысилась бы интенсивность излучения H^-. Однако легко видеть, что дело обстоит не так просто. Действительно, если добавить столько примесных элементов, чтобы число электронов заметно увеличилось, то тем самым возрастает и интенсивность сплошного излучения ионизированных атомов этих элементов и оно перекроет сплошное излучение H^-. Поэтому добавка легко ионизируемых элементов не дает никаких преимуществ. В этом отношении сказывается преимущество колоссальных размеров Солнца, благодаря которым относительно хорошо заметны даже небольшие добавки щелочных элементов. Ниже мы опять коснемся этого пункта.

Таким образом для того чтобы достигнуть интенсивного образования H^--ионов в лабораторных условиях, необходимо, согласно рис. 1, создать термическую плазму возможно высокого давления и температуру по возможности ниже 8000°. Здесь напрашивается возможность применения дугового или искрового разряда. Возникает, однако, сильно мешающее обстоятельство — очень хорошая теплопроводность газообразного водорода. Поэтому для поддержания горения такой дуги к ней должно подводиться много энергии, т. е. на ее оси должна быть относительно очень высокая температура. При атмосферном давлении температура уже достигает

11000° К или выше, т. е. она слишком высока для образования интенсивного излучения H^-. Пытаясь получить сплошной спектр H^-, мы шли несколькими путями:

1) наблюдался дуговой разряд при температуре 11000—12000° К в газе H_2 при атмосферном давлении [2]; как видно из рис. 1, в этом случае отношение $v = I_{H^-}/I_H$ — лишь порядка единицы;

2) наблюдался искровой разряд через капилляр, наполненный H_2 [3]; спектр разряда получался после временной развертки при помощи вращающегося зеркала. Поскольку по окончании разряда температура быстро спадает, удалось работать в интервале 12500÷16000°, $p = 30$ атм, однако, как показывает рис. 1, достигнутое при этом отношении $v = I_{H^-}/I_H$ опять порядка единицы;

3) наблюдался дуговой разряд при давлениях от 150 до 500 атм, правда, не в чистом водороде, а в атмосфере водяных паров [4]; при этом температура составляла около 12000°. Можно заметить, что отношение I_{H^-}/I_H примерно равно 15.

Какова методика измерения для сплошного спектра H^-? Прежде всего, определяют по контурам бальмеровских линий температуру и электронную плотность, затем находят из рис. 1 отношение $v = I_{H^-}/I_H$. Если абсолютная интенсивность измеренного сплошного спектра соответствует сумме сплошных спектров H^- и H, вычисленных по Чандрасекару, и, соответственно, по Лорентцу, то это существенно подтверждает правильность интерпретации. Если, кроме того, измеренная абсолютная интенсивность меняется с длиной волны и температурой так, как это ожидается для суммы спектров H^- и H, то мы должны считать интерпретацию измеренного спектра правильной.

Поскольку интенсивность бальмеровских линий при заданной температуре может быть теоретически точно вычислена, то можно с большой точностью найти абсолютную интенсивность сплошного спектра из относительных измерений путем экспериментального сравнения интенсивности линий и фона.

Мы хотим обсудить несколько более подробно новые результаты наблюдения сплошного спектра H^- по методу ударной волны. Как известно, труба, в которой осуществляется ударная волна, состоит из камеры высокого давления, мембраны и камеры низкого давления. При разрыве мембраны ударная волна бежит в камеру низкого давления, причем температура ударной волны зависит от применяемых газов и (начального) отношения давлений. Наивысшие температуры достигаются при условии большого отношения давлений и, кроме того, когда легкий двухатомный газ попадает в тяжелый одноатомный. Наблюдаемое свечение возникает в газе, находящемся при более низком давлении,— в толкаемом газе. Таким образом, для того чтобы можно было наблюдать сплошной спектр водорода, мы должны наполнить камеру низкого давления водородом.

Что касается толкающего газа, который должен быть по возможности легким, то речь может идти опять о водороде. Однако при столкновении водорода с водородом получаются слишком низкие температуры. Очень слабое свечение возникает лишь в ударной волне, отраженной от конца трубы. Поэтому в качестве газа при низком давлении приходится применять смесь, содержащую тяжелый газ, по возможности благородный. Наш выбор пал на смесь криптона с водородом. Для такой смеси следует ожидать достаточно высокой температуры, которую можно варьировать путем изменения концентрации или отношения давлений. Потенциалы ионизации водорода и криптона почти равны. Поэтому вклад положительных ионов криптона в интенсивность сплошного спектра — того же порядка величины, что и положительных ионов водорода. Кроме того, степень ионизации криптона в 12 раз больше степени ионизации водорода, так как отношение сумм состояний иона и нейтрального атома, которое входит в уравнение Саха для определения концентрации электронов n_e,

равно 6 для криптона и $^1/_2$ для водорода. На этом основании криптон действует в качестве дополнительного поставщика электронов, чего мы ранее хотели достигнуть путем добавления легко ионизируемых элементов. Температура в отраженной ударной волне* лежала в пределах 8000÷10500° K, давление в пределах 8 ÷ 29 атм. Отсюда получается значение отношения I_{H^-}/I_H около 50.

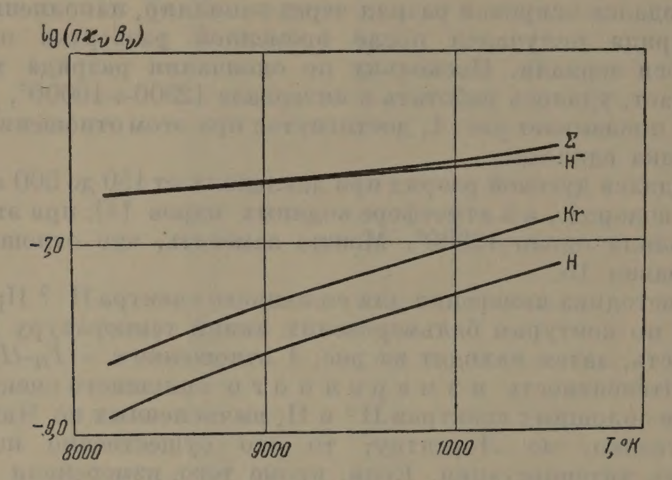


Рис. 2. Вычисленные интенсивности сплошных спектров Kr, H и H⁻ в зависимости от температуры (для λ = 4565 Å)

Рис. 2. показывает вычисленную зависимость этого отношения от температуры. Можно видеть, что практически действительно наблюдается чистый сплошной спектр H⁻.

Большой интерес представляет также зависимость сплошного спектра H⁻ от длины волны (рис. 3). Можно видеть непрерывное убывание интен-

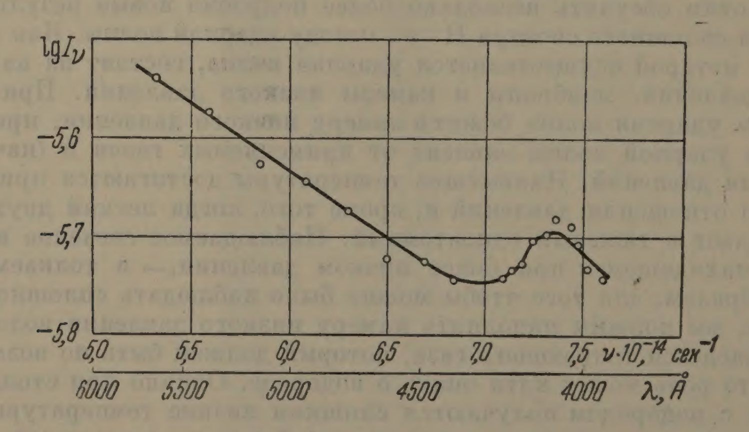


Рис. 3. Измеренное спектральное распределение спектра H⁻

сивности в сторону коротких волн, точно такое, какое требует теория. Около 4100 Å наблюдается известный рост интенсивности, который вначале трудно было понять. Можно было показать, что скачок интенсивности на границе бальмеровской серии вызван уширением бальмеровских линий, смещенных в сторону длинных волн. Оценка электронной плотности на

---

* Наблюдения велись в отраженной ударной волне. По данным осциллографических измерений с временны́м разрешением, свечение и, стало быть, температура постоянны в течение длительного времени. Спад свечения и температуры при затухании ударной волны могли исказить результат максимум на 10%.

основании этого смещения, выполненная по формуле Инглис и Теллера [5], привела к значению, которое мало отличается от полученного из вычислений по данным ударной волны. Можно было также определить величину скачка интенсивности. На график рис. 4 нанесен вычисленный скачок, а также его сумма со сплошным спектром криптона и H^- (масштаб логарифмический!). Суммарная кривая настолько точно соответствует результатам измерений, что пришлось отказаться от нанесения экспериментальных точек. Результаты соответствуют значениям, найденным из измерений.

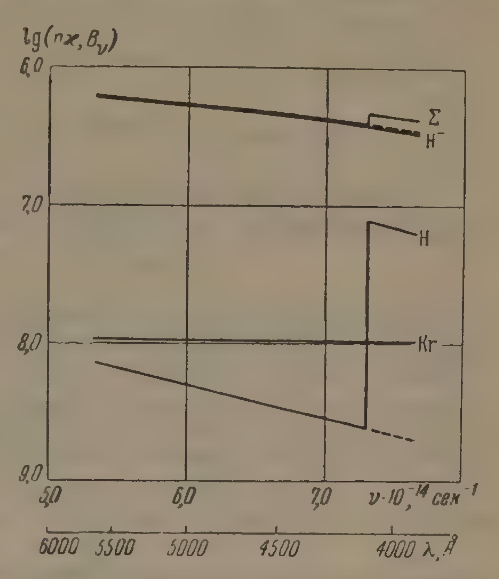


Рис. 4. Вычисленный ход интенсивности сплошных спектров Kr и H^-, а также спектра H со смещенной границей серии, соответствующий электронной плотности $n_e = 1{,}5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$

Итак, получается следующее: сплошной спектр H^- может быть обнаружен в разнообразнейших источниках света. В дуговом или искровом заряде на него накладывается сплошной спектр иного происхождения, примерно такой же интенсивности; в ударной волне наблюдается почти чистый H^--спектр, т. е. с интенсивностью, в 50 раз большей, чем сплошной спектр, обусловленный другими причинами. Мы еще далеки от возможности практического при менения свечения H^-, но механизм солнечного свечения выяснен нами экспериментально.

При доказательстве того, что речь идет действительно о сплошном спектре H^-, результаты опыта постоянно сопоставлялись с теорией. В заключение следует сделать еще одно замечание. Как показывает рис. 4, интенсивность спектра H^- возрастает в сторону длинных волн. В настоящее время мы намерены проследить H^--спектр в инфракрасной области. По ряду причин теория Чандрасекара ненадежна в этой области; но мы надеемся, что в будущем окажется возможным, исходя из эксперимента, распространить теорию и на инфракрасную область.

Федеративная Республика Германии
Институт экспериментальной физики
университета в Киле

Цитированная литература

1. W i l d t R., Astrophys. J., 89, 295 (1939); Ibid. 90, 611 (1939).
2. L o c h t e - H o l t g r e v e n W., Nissen W., Z. Phys., 133, 124 (1952).
3. F u c h s R., Z. Phys., 130, 69 (1951).
4. P e t e r s Th., Z. Phys., 135, 573 (1953).
5. I n g l i s D. R., T e l l e r E., Astrophys. J., 90, 439 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

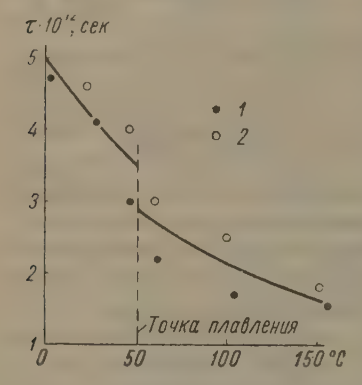
Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

АН МЕН ДОК, М. Ф. ВУКС и Д. С. НЕДЗВЕЦКИЙ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ В КВАЗИЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ КАМФЕНА И ТРИЦИКЛЕНА

Так называемые квазижидкие кристаллы обладают рядом особенностей. Исследования Гросса и Раскина [1] показали, что спектры рассеяния в подобных кристаллах имеют большое сходство со спектрами рассеяния в жидкой фазе. Так, например, в кристаллическом камфене и гексахлорэтане были обнаружены почти такие же крылья около линии рассеяния, какие наблюдаются у расплавленных веществ.

Разработанные в нашей лаборатории методы изучения уширения линии рассеяния—метод резонансного фильтра и спектрографический метод [2, 3] — дали возможность произвести более тщательное сравнение. Нами были исследованы квазижидкие кристаллы камфена и трициклена; первое вещество плавится при 51°, второе при 64°. Исследования проводились в интервале 0°÷150°. Оба вещества обладают весьма слабым анизотропным рассеянием, в особенности оно слабо у трициклена. Это обстоятельство, конечно, затрудняло исследование.



Время τ ориентационной релаксации молекул камфена: 1 — спектрографический метод, 2 — метод резонансного фильтра

На рисунке приведены результаты исследования камфена. По оси абсцисс отложены температуры, по оси ординат — времена релаксации, вычисленные по формуле Леонтовича

$$I = \frac{1}{1+\tau^2\Delta\omega^2}, \qquad (1)$$

где I — ордината интенсивности на расстоянии, $\Delta\omega$ в циклических частотах от центра линии, τ — время релаксации. Результаты получены спектрографическим методом и методом резонансного фильтра. Оба метода, если учесть дополнительную погрешность из-за слабости светорассеяния, дают совпадающие результаты. Это говорит за то, что формула (1) хорошо изображает распределение интенсивности в контуре линии рассеяния. Кривая показывает, что при переходе камфена из твердого кристаллического состояния в жидкое время релаксации очень мало снижается. Это значит, что ширина линии рассеяния остается почти неизменной.

То же самое относится к интенсивности анизотропного рассеяния, которая, как показывает табл. 1, испытывает незначительное повышение.

В изотропной части наблюдается более существенное изменение, как показывает нижняя строка. Интенсивность усиливается почти в два раза.

Точно такие же результаты были получены с трицикленом, с той лишь разницей, что там в точке плавления вообще не было замечено никакого скачка в ширине линии рассеяния. Следует, однако, заметить, что там не удалось подойти к точке плавления ближе чем на 20° из-за появления опалесценции, быстро растущей по мере приближения к точке плавления.

В табл. 2 приведены времена релаксации τ камфена и трициклена при трех температурах.

Таблица 1

Интенсивность рассеяния камфена

Поляризованная составляющая	Кристалл при 22°	Жидкость при 54°
Слабая ($I_{\parallel}$)*	0,17	0,20
Сильная ($I_{\perp}$)	0,8	1,5

* Принято: $I_{\parallel}$ бензола равно 1.

Таблица 2

Время релаксации τ в 10^{-12} сек.

Вещество	Температура		
	20°	Точка плавл.	150°
Камфен	4,3	3,5; 2,9	1,6
Трициклен	3,5	2,7	1,6

Мы видим, что времена релаксации у обоих веществ оказываются почти одинаковыми, что, естественно, связано со сходством в строении и размерах этих двух изомерных молекул.

Полученные нами числа для времени релаксации хорошо совпадают со значениями $\frac{1}{3}\tau_{дип}$, полученными Раскиным и Гольцманом [4] для некоторых квазижидких кристаллов сходного химического строения — камфары, борнилхлорида и α-хлоркамфары — методом аномальной дисперсии электромагнитных волн.

Если бы мы провели координатные оси $1/T$ и $\lg\tau$ и изобразили на них наши результаты, то нашли бы, что в случае трициклена все точки довольно хорошо ложатся на прямую линию, а в случае камфена — на две близкие прямые, отдельные для кристалла и жидкости. Это значит, что зависимость времени релаксации от температуры хорошо изображается известной формулой Френкеля: $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, где U — означает высоту потенциального барьера для переориентации молекул. Из наших данных мы получаем следующие значения U (ккал моль$^{-1}$):

Камфен кристаллический	1,5
Камфен жидкий	1,3
Трициклен	1,3

Какие выводы можно сделать из наших опытных данных?

Малое изменение интенсивности анизотропного рассеяния при переходе через точку плавления говорит о том, что здесь ориентационный беспорядок в кристалле почти не отличается от беспорядка в жидкости. А одинаковая ширина линии рассеяния у кристалла и жидкости показывает, что вращательная подвижность молекул в квазижидком кристалле практически такая же, как в жидкости. Эти данные подтверждают идею Френкеля об ориентационном плавлении в квазижидких кристаллах [5].

Отсутствие ориентационного порядка и возможность быстрой переориентации молекул в подобных кристаллах является следствием малой анизотропии и малой вытянутости соответствующих молекул. Отражением этого обстоятельства является весьма малая величина энергии переориентации молекул (1,3÷1,5 ккал моль$^{-1}$), которая всего лишь в два раза превышает среднюю энергию одной степени свободы колебательного движения.

Цитированная литература

1. Гросс Е. Ф., Раскин А. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 12, 409 (1942).
2. Атаходжаев А. К., Вукс М. Ф., Литвинов В. Л., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, стр. 118.— Изд. Львовского гос. ун-та, 1957.
3. Вукс М. Ф., Атаходжаев А. К., Оптика и спектроскопия, 5, 52 (1958).
4. Гольцман Ф. М., Раскин А. И., Докл. АН СССР, 89, 817 (1953).
5. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей.— Изд. АН СССР, 1945.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. А. ПЯТНИЦКИЙ

СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО ВОЗДУХА

I. Бензол и его производные, в том числе ароматические кислоты, фосфоресцируют при низких температурах. В предыдущих работах [1, 2] были изучены закон затухания фосфоресценции и длительность метастабильного состояния молекул ароматических соединений при низких температурах. В настоящей работе исследованы спектры фосфоресценции спиртовых растворов бензойной [C_6H_5COOH], фталевой [$C_6H_4(COOH)_2$] и галловой [$C_6H_2COOH(OH)_3$] кислот при температуре жидкого воздуха.

В работах, посвященных спектрам фосфоресценции ароматических соединений при низких температурах [3—7], спектры фосфоресценции фталевой и галловой кислот не исследовались. Некоторые данные имеются лишь о спектре фосфоресценции бензойной кислоты в работе Ковальского [3]. Спектры фосфоресценции ароматических соединений при температуре жидкого воздуха состоят из полос различной интенсивности и имеют колебательную структуру [6]. Полосы в спектрах фосфоресценции обусловлены переходом молекул с возбужденного метастабильного уровня на различные колебательные уровни основного состояния.

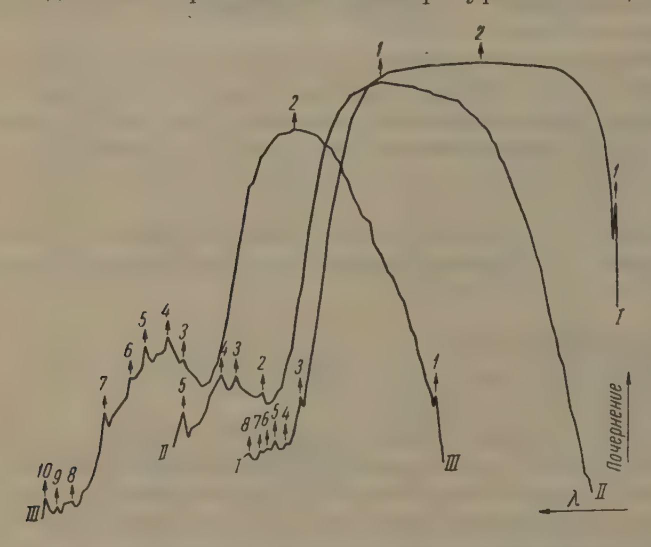


Рис. 1. Микрофотограммы видимой части спектров фосфоресценции кислот: *I* — бензойной, *II* — фталевой и *III*—галловой

Как показал Теренин [8], метастабильное состояние органической молекулы есть триплетное состояние, свойственное бензольному ядру всех ароматических соединений.

Фосфоресценция представляет нарушение одного из основных спектроскопических правил—запрета интеркомбинации и нередко одновременное нарушение второго запрета — запрета симметрии [6]. Изучение фосфоресценции позволяет установить границы применимости указанных основных положений спектроскопии и получить некоторые сведения о триплетном состоянии органических молекул. Изучение последнего представляет актуальную задачу, так как триплетное (бирадикальное) состояние органических молекул считается начальным звеном некоторых важнейших химических реакций и, в первую очередь, реакций окисления [9].

II. Для возбуждения фосфоресценции применялась ртутная лампа ПРК-2. Фотографирование спектров производилось трехпризменным стек-

лянным спектрографом ИСП-51 (1:2,3) со щелью 0,04 мм. Исследуемые спиртовые растворы ароматических кислот помещались в металлических сосудиках специальной конструкции [2]. Свет люминесценции направлялся на щель спектрографа при помощи зеркала. Перед щелью спектрографа помещался фотозатвор. Микрофотометрирование спектрограмм производилось фотоэлектрическим микрофотометром типа МФ-2.

Таблица 1

Кислота	ν_0, см$^{-1}$	Колебательные частоты в спектре, см$^{-1}$			
		ν^{I}	ν^{II}	ν^{III}	ν^{IV}
Бензойная	24685	313	608	1187	826
Фталевая	21739	313	608	1182	992
Галловая	23283	313	608	1187	—

Микрофотограммы спектров фосфоресценции спиртовых растворов бензойной, фталевой и галловой кислот приведены на рис. 1. Определение длин волн производилось путем интерполяции по формуле Гартмана между линиями спектра ртути.

III. Так как обычно полосы в спектрах фосфоресценции объясняются как результат перехода молекулы с возбужденного электронного уровня (метастабильного) на различные колебательные уровни основного состояния, то разности частот максимумов полос в спектре фосфоресценции должны быть равны частотам колебаний в невозбужденном состоянии или их комбинациям.

Анализируя в каждом спектре разности частот между максимумами каждой полосы и всех последующих, мы приходим к заключению, что в спектрах фосфоресценции исследованных нами ароматических кислот проявляются определенные колебательные частоты ν^{I}, ν^{II}, ν^{III}, $\nu\nu^{IV}$ (см$^{-1}$), пользуясь которыми, мы можем вычислить частоты максимумов полос в спектрах фосфоресценции по следующей формуле:

$$\nu = \nu_0 - n_1\nu^{I} - n_2\nu^{II} - n_3\nu^{III} - n_4\nu^{IV}, \quad (1)$$

где ν_0 — частота максимума с наибольшей частотой, n_1, n_2, n_3, n_4 — постоянные для каждого максимума.

Из формулы (1) образуются для каждого спектра сериальные формулы частот максимумов полос. Значения ν_0 и колебательные частоты в каждом спектре приведены в табл. 1.

Колебательные частоты табл. 1 обнаружены также в спектрах других ароматических соединений [6, 10].

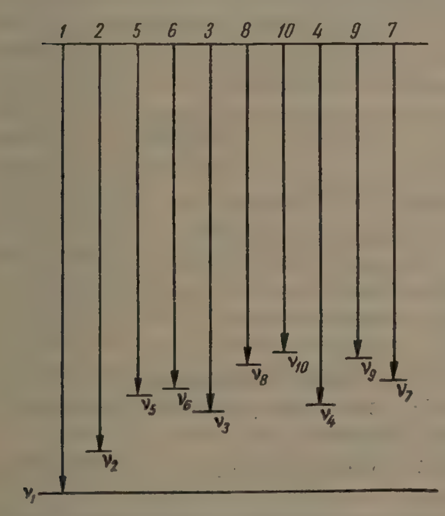


Рис. 2. Схема образования максимумов полос спектра фосфоресценции галловой кислоты

Частоты максимумов полос, определенные из микрофотограмм, а также вычисленные по сериальным формулам типа (1), приведены в табл. 2. На рис. 2 представлена схема образования спектра фосфоресценции галловой кислоты, на которой линии максимумов полос расположены по сериям в соответствии с табл. 2. Анализ спектров фосфоресценции приводит к следующим выводам.

1. Спектры фосфоресценции ароматических кислот состоят из ряда полос, имеющих максимумы различной интенсивности. Спектр фосфоресценции бензойной кислоты в видимой области простирается в области 4047÷÷5431 Å и состоит из восьми полос. Спектр фосфоресценции фталевой кислоты расположен в области 4034÷5837 Å и состоит из пяти полос. Спектр фосфоресценции галловой кислоты расположен в области 4276÷÷6293 Å и состоит из 10 полос.

2. Спектры фосфоресценции ароматических кислот имеют при температуре жидкого воздуха колебательную структуру.

Таблица 2

№ максимума	λ, Å	ν, см⁻¹ эксперимент.	ν, см⁻¹ вычисл.	№ серии	Сериальная формула	n
I. Бензойная кислота						
4	5133	19482	19472	I	$\nu=\nu_0-2\nu^{IV}-3\nu^{III}-n_1\nu^{I}$	$n_1=0$
7	5305	18850	18846			$n_1=2$
8	5388	18560	18533			$n_1=3$
1	4051	24685	24685	II	$\nu=\nu_0-n_2\nu^{II}$	$n_2=0$
3	5045	19822	19821			$n_2=8$
5	5203	19220	19213			$n_2=9$
2	4339	23047	23033	III	$\nu=\nu^0-2\nu^{IV}-n_3\nu^{III}$	$n_3=0$
4	5133	19482	19472			$n_3=3$
1	4051	24685	24685	IV	$\nu=\nu_0-n_1\nu^{I}$	$n_1=0$
6	5254	19033	19051			$n_1=18$
II. Фталевая кислота						
1	4600	21739	21739			
4	5433	18406	18383	I	$\nu=\nu_0-2\nu^{III}-\nu^{IV}-n_1\nu^{I}$	$n_1=0$
5	5735	17437	17444			$n_1=3$
2	5161	19376	19375	II	$\nu=\nu_0-2\nu^{III}-n_2\nu^{II}$	$n_2=0$
3	5328	18769	18767			$n_2=1$
III. Галловая кислота						
1	4295	23283	23283	I	$\nu=\nu_0-n_1\nu^{I}$	$n_1=0$
2	4739	21101	21092			$n_1=7$
5	5473	18271	18275			$n_1=16$
6	5569	17956	17962			$n_1=17$
1	4295	23283	23283	II	$\nu=\nu_0-n_2\nu^{II}$	$n_2=0$
3	5252	19040	19027			$n_2=7$
8	6021	16608	16595			$n_2=11$
10	6257	15982	15987			$n_2=12$
4	5337	18737	18714	III	$\nu=\nu_0-\nu^{I}-7\nu^{II}-n_3\nu^{III}$	$n_3=0$
9	6152	16355	16340			$n_3=2$
3	5252	19040	19027	V	$\nu=\nu_0-7\nu^{II}-n_1\nu^{I}$	$n_1=0$
7	5753	17482	17462			$n_1=5$

3. Во всех спектрах проявляются две общие всем спектрам колебательные частоты: ν = 313 см$^{-1}$ и ν^{II} = 608 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям связей C—H и C—C бензольного кольца [6—9].

4. Частоты максимумов полос во всех спектрах фосфоресценции удовлетворяют формуле (1).

5. Максимумы полос образуют серии в соответствии с формулой (1). В спектрах фосфоресценции бензойной и галловой кислот имеются одинаковые серии вида: $\nu=\nu_0-n_1\nu^{I}$, $\nu=\nu_0-n_2\nu^{II}$.

Цитированная литература

1. Пятницкий Б. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 15, 597 (1951).
2. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 57, 771 (1947).
3. Kowalski J., Phys. Z., 12, 956 (1911).
4. Kronenberger A., Z. Phys., 63, 494 (1930).
5. Обреимов И. В., Прихотько А. Ф., Сб. «Памяти С. И. Вавилова», стр. 197.— Изд. АН СССР, 1952.
6. Дикун П. П., Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 11, 1000 (1949).
7. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 15, 585 (1951); Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 2, 142 (1951).
8. Теренин А. Н., Acta Phys. chim. URSS, 18, 210 (1943); Ж. физ. химии, 18, 1—2 (1944).
9. Теренин А. Н., Фотохимия красителей.— Изд. АН СССР, 1947.
10. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. II.— ГТТИ, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. А. ИРИСОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ CH_3GeCl_3 ИЗ ЕГО СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ

В докладе были изложены данные предварительного исследования спектра поглощения CH_3GeCl_3, которые опубликованы в [1], и новые результаты по определению вращательных постоянных A и C.

Для нахождения A и C были сняты спектры поглощения соединений $CH_3GeCl_2^{35}Cl^{37}$ и $CH_3GeCl^{35}Cl_2^{37}$, представляющих собой несимметричные волчки, при естественной концентрации изотов Cl^{35} и Cl^{37}, для переходов $J = 2 \to 3,\ 4 \to 5,\ 5 \to 6,\ 7 \to 8$. Условия эксперимента те же, что и в [1].

Из-за малой интенсивности линий $CH_3GeCl^{35}Cl_2^{37}$ точность их измерения составляла всего ± 15 MHz.

Переход $J \to J+1$	Средняя частота поглощения линии $CH_3GeCl_2^{35}Cl^{37}$, MHz	Средняя частота поглощения линии $CH_3GeCl^{35}Cl_2^{37}$, MHz
$2 \to 3$	9455	9315
$4 \to 5$	15755	15530
$5 \to 6$	18910	18665
$7 \to 8$	25220	

С целью определения вращательных постоянных были вычислены для каждого наблюдавшегося J-перехода частоты и интенсивности его всех $(2J+1)$ компонент асимметричного волчка и построены графики их огибающих. Графики показали, что средние частоты наблюдавшихся линий с точностью эксперимента соответствуют частотам следующих компонент переходов: $2_{12} \to 3_{22},\ 4_{14} \to 5_{24},\ 5_{14} \to 6_{26},\ 7_{26} \to 8_{36}$.

После этого методом последовательных вычислений были найдены те значения A, B, C, при которых рассчитанные значения частот соответствующих переходов совпадают с экспериментальными значениями.

Для соединения $C^{12}H_3Ge^{74}Cl_2^{35}Cl^{37}$ было получено: $A = 1585 \pm 2$ MHz, $B = 1567 \pm 2$ MHz, $C = 1192 \pm 25$ MHz.

Малая точность определения C объясняется тем, что структура молекулы близка к симметричному волчку.

Автор выражает глубокую благодарность А. М. Прохорову за плодотворную дискуссию.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР

Цитированная литература

1. Ирисова Н. А., Оптика и спектроскопия, 4, 543 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. С. МАШКЕВИЧ

МЕТОД КВАЗИНОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ В ОПТИКЕ КРИСТАЛЛОВ

Введение

Известны два метода рассмотрения электромагнитных волн в кристалле. В первом методе поле волны является внешним по отношению к частицам кристалла. Прохождение электромагнитной волны приводит поэтому к возникновению вынужденных колебаний кристаллической решетки. Данный способ рассмотрения можно назвать методом внешнего поля или методом вынужденных колебаний.

Второй способ рассмотрения, являющийся более последовательным, может быть назван методом внутреннего поля или методом собственных колебаний. Он обосновывается известной теоремой погашения [1], согласно которой падающая извне на поверхность кристалла электромагнитная волна не проникает в глубь кристалла, а лишь возбуждает собственные колебания кристалла. Здесь речь идет не о вынужденных, а о свободных колебаниях системы, состоящей из внутреннего поля и связанных с ними диполей.

Соответственно двум указанным методам двумя различными способами рассматривается поглощение инфракрасного света колебаниями решетки. В методе вынужденных колебаний поглощение световой волны — результат перехода ее энергии в энергию колебаний решетки [2]. С точки зрения метода собственных колебаний поглощение есть обусловленное ангармонизмом рассеяние энергии колебания, «несущего свет». Основным эффектом в первом методе является поглощение первого порядка. При обычном же рассмотрении в методе собственных колебаний однофононное поглощение оказывается невозможным, так как в гармоническом приближении нормальные колебания кристаллической решетки независимы; основным эффектом здесь является поглощение второго порядка.

На наш взгляд, причина такого несоответствия результатов кроется в следующем. Отсутствие однофононного поглощения в методе собственных колебаний есть следствие описания распространения электромагнитной волны с заданным волновым вектором **k** при помощи одного нормального колебания (с тем же **k**). Однако нами было показано [3], что в случае гомеополярного кристалла волна, описываемая одним нормальным колебанием, в определенной области частот не имеет характера световой волны; последняя может быть представлена лишь в виде суперпозиции двух нормальных колебаний с одинаковыми **k**, но с различными частотами. Волна, описываемая указанной суперпозицией и носящая световой характер, уже может испытывать однофононное поглощение. Суперпозиции нормальных координат, пригодные для описания распространения света и его однофононного поглощения, были названы нами квазинормальными координатами, ибо в гомеополярном кристалле взаимодействие между соответствующими колебаниями весьма мало.

В настоящей работе излагаются общие положения метода квазинормальных координат и его применение для ионных кристаллов с решеткой типа NaCl.

Квазинормальные координаты

В настоящее время в теории колебаний кристаллической решетки используются два приближения: приближение точечных атомов (ионов) [4] и дипольное приближение [3, 5]. В точечном приближении состояние частиц кристалла описывается их смещениями $\mathbf{u}_s{}^l$ (l — номер элементарной ячейки, s — номер частицы в ней.) В более точном дипольном приближении к указанным переменным добавляются дипольные моменты, обусловленные деформацией электронных оболочек; $\mathbf{p}_s{}^l \cdot \mathbf{u}_s{}^l$ и $\mathbf{p}_s{}^l$ могут быть представлены в виде суперпозиции нормальных колебаний:

$$\mathbf{u}_s^l = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} q^\alpha(\mathbf{k})\,\mathbf{u}_s^\alpha(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s^l},\qquad \mathbf{p}_s^l = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} q^\alpha(\mathbf{k})\,\mathbf{p}_s^\alpha(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s^l}, \tag{1}$$

где α — номер ветви спектра нормальных колебаний, $\mathbf{u}_s^\alpha(\mathbf{k})$ и $\mathbf{p}_s^\alpha(\mathbf{k})$ — амплитуды нормальных колебаний, $q^\alpha(\mathbf{k})$ — нормальные координаты.

Согласно уравнениям движения, $q^\alpha(\mathbf{k})$ — гармонические функции времени. Поэтому при подходящей нормировке амплитуд смещений и дипольных моментов энергия кристалла в гармоническом приближении равна:

$$H = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} [\overset{*}{\dot{q}}{}^\alpha(\mathbf{k})\,\dot{q}^\alpha(\mathbf{k}) + \omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,\overset{*}{q}{}^\alpha(\mathbf{k})\,q^\alpha(\mathbf{k})], \tag{2}$$

где $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ — частота соответствующего нормального колебания.

Введем новые обобщенные координаты $Q^\alpha(\mathbf{k})$:

$$q^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta c_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,Q^\beta(\mathbf{k}); \tag{3}$$

при этом вместо (1) получим

$$\mathbf{u}_s^l = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} Q^\alpha(\mathbf{k})\,\mathbf{U}_s^\alpha(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s^l},\qquad \mathbf{p}_s^l = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} Q^\alpha(\mathbf{k})\,\mathbf{P}_s^\alpha(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s^l}, \tag{4}$$

где

$$\mathbf{U}_s^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})\,\mathbf{u}_s^\beta(\mathbf{k});\quad \mathbf{P}_s^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})\,\mathbf{p}_s^\beta(\mathbf{k}) \tag{5}$$

новые амплитуды смещений и дипольных моментов. Если на коэффициенты $c_{\alpha\beta}$ наложить условие нормировки,

$$\sum_\beta |c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})|^2 = 1, \tag{6}$$

означающее эквивалентность нормировок старых и новых амплитуд, то Q-координатах H принимает вид:

$$H = H^0 + H', \tag{7}$$

$$H^0 = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} [\overset{*}{\dot{Q}}{}^\alpha(\mathbf{k})\,\dot{Q}^\alpha(\mathbf{k}) + \Omega_\alpha^2(\mathbf{k})\,\overset{*}{Q}{}^\alpha(\mathbf{k})\,Q^\alpha(\mathbf{k})], \tag{8}$$

$$H' = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha<\gamma} \Big[\sum_\beta \overset{*}{c}_{\beta\gamma}(\mathbf{k})\,c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})\,\overset{*}{\dot{Q}}{}^\gamma(\mathbf{k})\,\dot{Q}^\alpha(\mathbf{k}) + \sum_\beta \omega_\beta^2(\mathbf{k})\,\overset{*}{c}_{\beta\gamma}(\mathbf{k})\,c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})\,\overset{*}{Q}{}^\gamma(\mathbf{k})\,Q^\alpha(\mathbf{k})\Big] + \text{к. с.}, \tag{9}$$

где к. с. означает комплексно сопряженное выражение и

$$\Omega_\alpha^2(\mathbf{k}) = \sum_\beta \omega_\beta^2(\mathbf{k})\,|\,c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})|^2 \tag{10}$$

квадраты частот, соответствующих Q-координатам.

Идея метода квазинормальных координат заключается в таком выборе коэффициентов $c_{\alpha\beta}$, чтобы получающиеся при этом координаты Q^α давали описание как световых волн, так и колебаний, заведомо не имеющих светового характера. Тогда H', дающее взаимодействие разных Q-колебаний уже в гармоническом приближении, будет описывать однофононное поглощение света — в качественном соответствии с результатами метода вынужденных колебаний.

Конкретный выбор $c_{\alpha\beta}$ связан, разумеется, с типом кристалла, однако он может быть подчинен некоторым общим требованиям, вытекающим из рассмотрения внутреннего электрического поля,

$$\vec{\varepsilon}_s^{\,l} = \sum_{\alpha,\,\mathbf{k}} q^\alpha(\mathbf{k})\,\vec{\varepsilon}_s^{\,\alpha}(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s^l}, \tag{11}$$

где $\vec{\varepsilon}_s^{\,l}$ — напряженность поля в точке $\mathbf{r}_s^l$, создаваемого всеми диполями кристалла, кроме находящегося в данной точке, $\vec{\varepsilon}_s^{\,\alpha}(\mathbf{k})$ — амплитуда, соответствующая нормальному колебанию $\alpha\mathbf{k}$ и равная [4, 5]

$$\vec{\varepsilon}_s^{\,\alpha} = \frac{1}{\Delta}\left\{\frac{4\pi}{3}\,\mathbf{p}^\alpha - 4\pi\,\frac{n_\alpha^2(\mathbf{p}^\alpha,\mathbf{s})\,\mathbf{s} - \mathbf{p}^\alpha}{n_\alpha^2 - 1}\right\} + \mathfrak{f}_s(\mathbf{u}_1^\alpha,\ldots,\mathbf{p}_1^\alpha,\ldots,\mathbf{k}). \tag{12}$$

Здесь Δ — объем элементарной ячейки кристалла,

$$\mathbf{p}^\alpha = \sum_s (\mathbf{p}_s^\alpha + e_s\mathbf{u}_s^\alpha), \tag{13}$$

— заряд s-ой частицы ячейки, $n_\alpha(\mathbf{k})$ — показатель преломления колебания $\alpha\mathbf{k}$, $\mathfrak{f}_s$ — линейная функция смещений и дипольных моментов, стремящаяся к нулю вместе с $\mathbf{k}$, $\mathbf{s}$ — орт $\mathbf{k}$.

Переходя в (11) к Q-координатам, получим

$$\mathbf{E}_s^l = \sum_{\alpha\mathbf{k}} Q^\alpha(\mathbf{k})\,\vec{\mathscr{E}}_s^{\,\alpha}(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s^l}, \tag{14}$$

причем новая амплитуда

$$\vec{\mathscr{E}}_s^{\,\alpha} = \sum_\beta c_{\beta\alpha}\,\vec{\varepsilon}_s^{\,\beta}. \tag{15}$$

Естественно потребовать, чтобы для световых колебаний $\vec{\mathscr{E}}_s^{\,\alpha}$ было построено аналогично (12), а для несветовых равнялось нулю. Это дает

$$\sum_\beta c_{\beta\alpha}\,\frac{n_\beta^2(\mathbf{p}^\beta,\mathbf{s})\,\mathbf{s} - \mathbf{p}^\beta}{n_\beta^2 - 1} = \frac{N_\alpha^2(\mathbf{P}^\alpha,\mathbf{s})\,\mathbf{s} - \mathbf{P}^\alpha}{N_\alpha^2 - 1} \tag{16}$$

(α — световая ветвь),

$$\sum_\beta c_{\beta\alpha}\,\vec{\mathscr{E}}_s^{\,\beta} = 0 \tag{17}$$

(α — несветовая ветвь).

$\mathbf{P}^\alpha$ определяются аналогично (13); $N_\alpha(\mathbf{k})$ — показатель преломления, соответствующий $Q^\alpha(\mathbf{k})$, причем из (10) вытекает

$$\frac{1}{N_\alpha^2} = \sum_\beta \frac{|\,c_{\beta\alpha}|^2}{n_\beta^2}. \tag{18}$$

Ионный кристалл типа NaCl

Учет поляризуемости частиц в случае ионного кристалла приводит лишь к количественным поправкам, не влияя на качественный характер спектра [3, 5], поэтому мы, не стремясь здесь к получению количественных результатов, ограничимся приближением точечных ионов. Спектр колебаний состоит из восьми ветвей: трех акустических, одной продольной и четырех поперечных оптических. Из них участвуют в распространении света и подлежат рассмотрению поперечные оптические ветви. В случае ионного кристалла H' отлично от нуля уже в нулевом приближении по $\mathbf{k}$; этим приближением мы и ограничимся. В указанном приближении частоты, относящиеся к двум различным поляризациям, совпадают, так что совпадают и все результаты; поэтому не будем отмечать номер поляризации.

В $c_{\varkappa\beta}$ оба значка принимают значения 1, 2 — соответственно двум q-и двум Q-координатам; пусть Q^1 описывает световые колебания; $c_{\alpha\beta}$ могут быть определены из общих уравнений (16) и (17). С учетом поперечности колебаний, подставляя (12) в (17), получим

$$c_{12}\left(\frac{1}{3}+\frac{1}{n_1^2-1}\right)+c_{22}D\left(\frac{1}{3}+\frac{1}{n_2^2-1}\right)=0, \tag{19}$$

где D — величина, обусловленная нормировкой амплитуд; (19) вместе с (6) достаточно для определения c_{12}, c_{22}; (16) приводит к

$$\frac{c_{11}}{n_1^2-1}+\frac{c_{21}D}{n_2^2-1}=\frac{c_{11}+c_{21}D}{N_1^2-1}. \tag{20}$$

Подставив сюда (18) и учтя (6), найдем

$$c_{11}\, c_{21}\left[\frac{c_{11}D}{n_1^2(n_2^2-1)}-\frac{c_{21}}{n_2^2(n_1^2-1)}\right]=0. \tag{21}$$

Нулевые решения следует отбросить: они приводят к исходным нормальным колебаниям, так что

$$\frac{c_{11}D}{n_1^2(n_2^2-1)}-\frac{c_{21}}{n_2^2(n_1^2-1)}=0. \tag{22}$$

(22) вместе с (6) определяет c_{11} и c_{21}, на чем в принципе заканчивается введение квазинормальных координат.

Киевский политехнический
институт

Цитированная литература

1. Oseen C. W., Ann. Phys., 42, 1 (1915); Ewald P. P., Ann. Phys., 49, 1, 117 (1916); Bothe W., Ann. Phys., 64, 693 (1921).
2. Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел.— ИЛ, 1956.
3. Машкевич В. С., Диссертация.— Киев, 1956.
4. Борн М., Гепперт-Мейер М., Теория твердого тела.— ОНТИ, 1938.
5. Толпыго К. Б., Диссертация.— Киев, 1947; Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 497 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Ф. ПРИХОТЬКО

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

В современной физике неметаллических тел большое место занимают спектральные и оптические исследования, облегчающие прямое изучение энергетического строения кристаллов, наблюдение процессов, протекающих в них в различных условиях, и изучение механизма ряда явлений, особенно люминесценции и фотопроводимости. Систематические исследования спектров кристаллов начались работой И. В. Обреимова, высказавшего мысль, что непрерывность поглощения твердых тел обусловлена неупорядоченными взаимодействиями частиц, вызываемыми тепловыми колебаниями. Действительно, охладив кристалл органического соединения — азобензола до температуры жидкого гелия, И. В. Обреимов получил дискретный линейчатый спектр с выраженными электронно-колебательными закономерностями, взамен непрерывного поглощения при комнатной температуре [1].

Собственное поглощение анизотропных кристаллов плеохроично. Многие, если не все, полосы их спектров резко поляризованы. Сравнение спектров поглощения кристаллов со спектрами паров позволяет приписать некоторые из полос такого типа волнам возбуждения, или квазичастицам,— экситонам, распространяющимся в решетке, обладающей трансляционной симметрией [2, 3]. Экситонный механизм возбуждения кристалла играет существенную роль в рассмотрении поглощения и, особенно, люминесценции.

Поглощая свет, кристалл приобретает энергию, определяемую его электронными и колебательными состояниями. Последние, в случае молекулярных кристаллов, можно приближенно разделить на внутри- и межмолекулярные. При слабом взаимодействии электронных и колебательных возбуждений, полосы поглощения при низких температурах, как правило, узкие и образуют ясные серии, из анализа которых можно установить электронные и колебательные термы. В качестве примера можно привести известные спектры простых ароматических соединений —бензола и его многочисленных гомологов, нафталина, фенантрена — в областях их слабого поглощения.

Сильное взаимодействие возбуждений, возникающее обычно при больших силах осцилляторов, приводит к значительному расширению полос, как это имеет место в кристаллах антрацена, нафтацена, стильбена, толана. Сериальность поглощения сохраняется, но очевидность ее нередко теряется [4].

Существенно, что спектры тех же сильно поглощающих свет соединений, если их молекулы разделены чужой кристаллической средой, становятся линейчатыми, сериальными, являются ценным источником сведений о внутримолекулярных колебаниях [5, 6].

Во всех случаях полосы спектра кристалла связаны непрерывным фоном, тем более сильным, чем больше взаимодействие возбуждений, чем больше сила перехода. Ослабление фона при понижении температуры кристалла позволяет связать его с фононами — колебаниями решетки.

Возбужденный кристалл, спонтанно возвращаясь в нормальное состояние, отдает приобретенную им энергию, преобразуя ее при этом в тепло, люминесценцию, фототок, затрачивая ее на фотохимические превращения.

Благодаря особенностям строения кристаллов того или иного класса, какой-либо из этих процессов оказывается доминирующим: в кристаллах — полупроводниках наиболее значительна фотопроводимость, в люминофорах — люминесценция. Механизм люминесценции кристаллов своеобразен. В каком бы состоянии электронного возбуждения кристалл ни находился, свет люминесценции излучается лишь при переходе из самого нижнего состояния возбуждения в нормальное. Процесс происходит так, как будто кристалл разменивает всю поглощенную им энергию путем безызлучательных переходов во множество фононных волн и размен приостанавливается лишь потенциальным барьером между нормальным и первым возбужденным состояниями. В идеальном кристалле, при абсолютном нуле линии, отвечающие переходу между этими состояниями, должны резонансно совпадать — иметь общую частоту в спектрах поглощения и люминесценции. Однако на самом деле явление более сложно.

При внимательном сопоставлении собственного, сериального поглощения кристалла и его люминесценции, между началом серий обоих спектров наблюдается частотный разрыв, остающийся и при учете реабсорбции света люминесценции. Он заполняется слабыми полосами и линиями поглощения, различным образом поляризованными, не связанными прямым образом с сериальным поглощением. Чаще всего такие полосы одиночны, иногда они имеют некоторые повторения в спектре. Они всегда слабы. Располагаясь непосредственно вблизи начала собственного поглощения, которое в больших толщинах кристаллов часто кажется непрерывным, они образуют то, что часто называют «структурой края поглощения». Эта структура зачастую оказывается изменчивой — форма, поляризация, интенсивность и частоты полос меняются не только от кристалла к кристаллу, но и от участка к участку одного и того же образца. Часть таких полос, наиболее длинноволновых, проникает в область люминесценции, резонансно совпадая с начальными линиями ее серий, в которых наблюдается такая же изменчивость, как в поглощении. Это явление в кристаллах сернистого кадмия [7], было объяснено авторами поглощением и высвечиванием энергии решеткой с дефектами, нарушающими трансляционную симметрию идеального кристалла. Уровни энергии «испорченной» решетки располагаются вблизи уровней идеального кристалла. Их относительной немногочисленностью обусловлена слабость поглощения, отвечающего переходам в такие состояния. Различным распределением дефектов в разных образцах кристаллов и в разных участках одного и того же образца, обусловлена изменчивость поглощения и связанной с ним люминесценции. Резонансное совпадение таких линий поглощения с начальными линиями серий люминесценции означает, что высвечивание энергии происходит с уровней, обязанных дефектам решетки. Дефекты могут возникать в результате попаданий частиц в междуузлия, образования вакансий — незанятых узлов решетки, в результате внедрения примесей, обрыва рядов и т. д.

Аналогичные явления имеют место и в молекулярных кристаллах фенантрена, стильбена, антрацена. Антрацен, в связи с его хорошими сцинтилляционными свойствами, является сейчас предметом многочисленных исследований. Данные об его спектрах, сходясь для областей собственного поглощения, разноречивы для слабых полос длинноволнового поглощения и для люминесценции. Изменчивость люминесценции отмечалась еще в работе [8]. Детальные исследования поляризованной люминесценции и поглощения кристалла при температуре жидкого водорода показали, что начальные линии серий люминесценции резонансно совпадают с рядом линий, предшествующих сильному сериальному поглощению. Их изменчивостью обусловлена изменчивость люминесценции [9]. Термическая обработка кристаллов стильбена (отжиг разной длительности при различных температурах) приводит к существенному

изменению поглощения, предшествующего собственному, сериальному, и к изменению люминесценции, связанной с этим поглощением.

В кристаллах органических соединений часто встречаются трудно удаляемые загрязнения «сопутствующих» веществ. Чем ближе «габариты» молекул загрязнений к «габаритам» молекул содержащих их кристаллов, тем легче они входят в решетку, играя роль дефектов. Действительно, примесь нафтацена трудно удаляется из кристаллов антрацена, так же как и примесь стильбена из кристаллов толана и дибензила. В этих последних случаях легко деформируемые молекулы стильбена стремятся принять форму молекул содержащих их кристаллов. Различно искаженные молекулы играют роль дефектов решетки; в спектрах кристаллов наблюдается изменчивость поглощения и люминесценции; в результате высвечивание энергии происходит с уровней такой «испорченной» решетки [5]. С другой стороны, явления, происходящие в таких кристаллах с примесями, аналогичны описываемым как передача энергии, поглощенной кристаллом, молекулам примеси. При достаточно больших содержаниях примеси все свечение происходит с уровней, обязанных загрязнению. По мере очистки вещества серии люминесценции примеси исчезают и одновременно разгорается собственное свечение, достигающее полной силы лишь по удалении загрязнений. Оно оказывается связанным, однако, с дефектами собственной решетки, как это показано на примерах антрацена и фенантрена [9]. Таким образом, собственные дефекты решетки и дефекты, внесенные извне (ее загрязнения), играют сходную роль пространственно разделенных центров, искажающих идеальную решетку и нарушающих ее трансляционную симметрию. Они создают уровни «испорченной» решетки, новые потенциальные барьеры, останавливающие безызлучательные переходы и способствующие высвечиванию энергии. Общность явлений в кристаллах различных классов, ионных и молекулярных, обусловлена общностью их причины — нарушениями трансляционной симметрии идеального кристалла.

Спектры кристаллов оказываются весьма чувствительными к таким нарушениям и могут служить для их изучения. Они оказываются чувствительными и ко многим внешним воздействиям. Нагревание и охлаждение резко сказываются на положении, форме, ширине и интенсивности полос спектра; деформации решетки, ее сжатия и растяжения приводят к смещениям полос, их расширению, изменениям интенсивности и поляризации. Весьма эффектно изменение поглощения кристалла нафталина, испытающего плоское растяжение. Неоднородность деформации приводит к тому, что многочисленные узкие линии поглощения кристалла, образующие его хорошо известный спектр, при 20°К превращаются в широкие, смещенные, размытые полосы, придавая ему вид спектра при комнатной температуре. При сжатиях кристаллов органических соединений или кристаллов сернистого кадмия, охлажденных до низких температур, можно наблюдать разнообразные изменения спектра, включая появление и исчезновение отдельных полос поглощения и резкие изменения люминесценции [10].

Разнообразные структурные изменения — фазовые переходы, фотохимические превращения, изменения в структуре молекул при их дейтерировании или введении заместителей — также сказываются на спектрах кристаллов [11]. Все эти факты в совокупности существенно расширяют область применения спектроскопии кристаллов, выводят ее из рамок чисто спектральных задач, позволяя решать при ее помощи различные вопросы физики кристаллов.

В связи с развитием теории поглощения и дисперсии света в среде, в которой возможно существование экситонов [12], нами предприняты детальные исследования этих явлений в кристаллах; некоторые результаты уже получены. При этом спектральные методики, развитые применительно к низким температурам, привлекаются к решению больших

принципиальных вопросов теории, что еще больше расширяет возможности применения и развития спектроскопии кристаллов.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Obreimov I. V., de Haas W. I., Leiden Comm., **191**, 3 (1929); Ibid., **204c**, 25 (1930).
2. Прихотько А. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 383 (1949).
3. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах.— Изд. АН УССР, Киев, 1951.
4. Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, **3**, 434 (1957).
5. Прихотько А. Ф., Шпак М. Т., Материалы X совещания по спектроскопии, **1**, 21.— Львов, 1957; Оптика и спектроскопия, **4**, 17, 30 (1958).
6. Шпольский Э. В., Докл. АН СССР, **111**, 1227 (1956).
7. Броуде В. Л., Еременко В. В., Рашба Э. И., Укр. фіз. ж., **2**, 96 (1957); Докл. АН СССР, **114**, 520 (1957).
8. Обреимов И. В., Прихотько А. Ф., Шабалдас К. Г., Ж. эксперим. и теор. физ., **6**, 1062 (1936).
9. Прихотько А. Ф., Фуголь И. Я., Оптика и спектроскопия. **4**, 335 (1958).
10. Броуде В. Л., Еременко В. В., Пахомова О. С., Медведев В. С., Прихотько А. Ф., Укр. фіз. ж., **3**, 232 (1958).
11. Броуде В. Л., Прихотько А. Ф., Кристаллография, **1**, 1022 (1957).
12. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 1022 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. С. БРОДИН и М. С. СОСКИН

СВЯЗЬ ПОГЛОЩЕНИЯ И ДИСПЕРСИИ В КРИСТАЛЛАХ НА ПРИМЕРЕ 1,2-БЕНЗАНТРАЦЕНА

Введение

Если дисперсия света в неконденсированных средах изучена довольно полно (работы Рождественского, Зелльмейера, Лоренца и т. д.), то этого нельзя сказать о кристаллах. Действительным началом экспериментального исследования дисперсии в молекулярных кристаллах нужно считать работы И. В. Обреимова, А. Ф. Прихотько и их учеников. Наиболее общей теорией дисперсии, построенной феноменологически и дающей интегральную связь дисперсии и поглощения, является теория Крамерса [1], опирающаяся на максвеллову электродинамику. Начало теории дисперсии в области экситонного поглощения в молекулярных кристаллах было положено Давыдовым [2]. В настоящее время теория дисперсии в средах, в которых могут возникать экситоны, разрабатывается Пекаром [3].

Целью данной работы является совместное изучение спектров поглощения и дисперсии некоторых молекулярных кристаллов и сопоставление экспериментальных результатов с формулами типа формул Крамерса. Большинство молекулярных кристаллов имеют сложную структуру спектров поглощения и дисперсии. Для удобства же работы желателен такой объект, в спектре поглощения которого имеются по возможности изолированные и интенсивные полосы. В качестве такого объекта нами был выбран кристалл 1,2-бензантрацена. Его преимуществом перед многими кристаллами является также то, что в плоскости лепестков, получаемых возгонкой, находятся две главные оси индикатрисы показателей преломления.

Экспериментальная часть

Кристалл бензантрацена принадлежит к моноклинной системе (пространственная группа C_2^2 (P_{2_1})), т. е. он имеет лишь один элемент симметрии — винтовую ось второго порядка. Молекула в кристалле сохраняет плоское строение, хотя длина связей С—С несколько искажается.

Монокристаллические лепестки 1,2-бензантрацена выращивались из чистого препарата методом сублимации (температура плавления бензантрацена равна 160°). Это весьма совершенные пленки с зеркальной поверхностью, однородные по толщине. Как и раньше [4], они помещались на оптический контакт на кварцевой плоскопараллельной пластинке. В этом случае при охлаждении кристалла в нем могут возникнуть напряжения, обусловленные разными значениями коэффициентов температурного расширения подложки и кристалла, которые могут привести к изменению в спектре [5]. Однако сравнение сфотографированных при одинаковых условиях спектров поглощения кристаллов бензантрацена различных толщин (0,25—0,6 μ) не обнаружило заметных изменений. Многократные исследования на столике Федорова показали, что плоскость кристаллических лепестков, полученных выращиванием возгонкой, совпадает с плоскостью N_m, N_p эллипсоида показателей преломления, где N_m —

средняя ось эллипсоида, N_p — малая. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [6], эта же плоскость является кристаллографической плоскостью ab, причем N_m совпадает с моноклинной осью b, а N_p — с a.

Поскольку в литературе мы не нашли никаких данных о показателях преломления кристалла 1,2-бензантрацена, знание которых необходимо для определения толщин кристаллов, нами были произведены определения показателей преломления для $\lambda = 5461$ Å. Наименьший показатель преломления μ_p был определен иммерсионным методом и оказался равным $1{,}635 \pm 0{,}001$. Значение среднего показателя преломления ($\mu_m = 1{,}98 \pm 0{,}005$) для той же длины волны было получено из интерферометрических измерений в поляризованном свете на кристаллах известных толщин. Таким образом, двупреломление в плоскости лепестков значительно, оно составляет 0,345.

Кривые поглощения, как и в предыдущих работах [4], измерялись нулевым фотоэлектрическим методом с применением фотоумножителя ФЭУ-18 на спектрографе средней дисперсии. Коэффициенты поглощения рассчитывались с учетом отражения света на обеих гранях кристалла по формуле

$$\varkappa(\nu) = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{4\pi d \cdot 0{,}434\,\nu}, \qquad (1)$$

где $\lg \frac{I_0}{I}$ — оптическая плотность кристалла, исправленная на отражение, d — толщина кристалла. Величина отражения определялась из экспериментальных кривых дисперсии при помощи известной формулы Френеля.

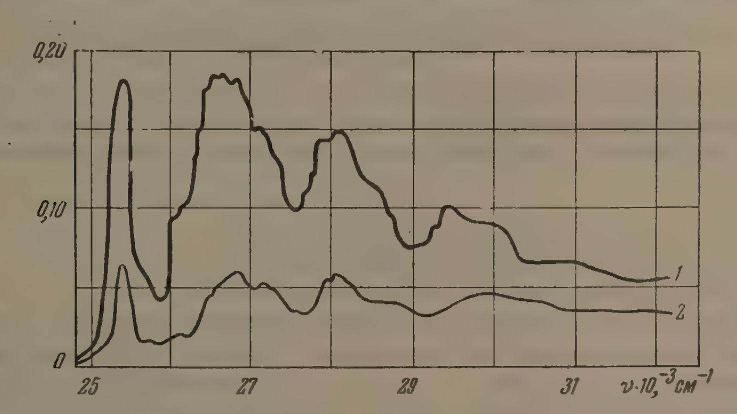


Рис. 1. Кривые поглощения $\varkappa$ кристалла 1,2-бензантрацена при $T = 20$°K: *1* — $\parallel b$, *2* — $\parallel a$

Кривые дисперсии были измерены интерференционным методом с использованием интерферометра Жамена. Интерферометр вместе с кристаллом помещался в специальный криостат [7], охлаждаемый жидким водородом. Показатели преломления вычислялись по формуле

$$\mu(\nu) - 1 = \frac{\Delta Y(\nu)}{H(\nu)} \cdot \frac{1}{d\nu}, \qquad (2)$$

где ΔY (ν) — смещение нулевой полосы интерференции, вызванной кристаллом в данной точке спектра, H (ν) — ширина интерференционной полосы. Ошибка в определении μ составляла 2—4%.

На рис. 1 приведены полученные кривые поглощения кристалла бензантрацена для колебаний светового вектора вдоль осей N_m и N_p. Силы осцилляторов для первого перехода кристалла 1,2-бензантрацена в двух

компонентах спектра, вычисленные по интегральному поглощению, равны, соответственно, $f_{N_m} = 0{,}09$ и $f_{N_p} = 0{,}03$.

Кривые дисперсии, полученные на кристалле толщиной $d = 0{,}37\ \mu$, показаны на рис. 2.

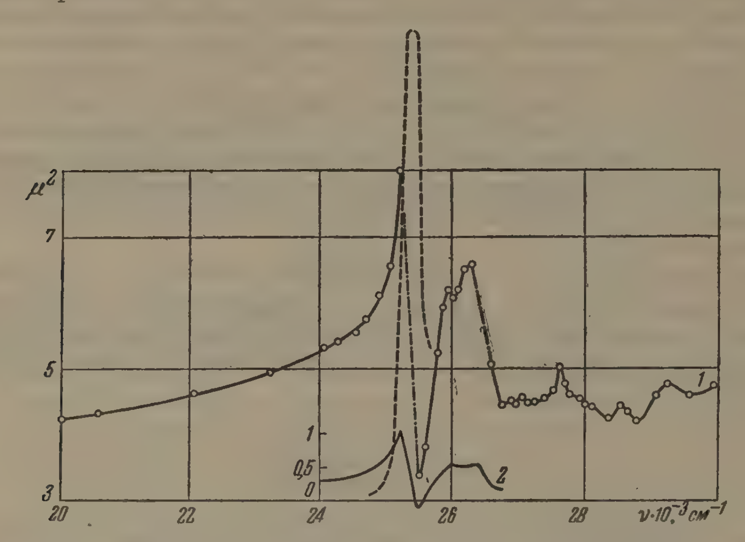


Рис. 2. Кривые дисперсии кристалла 1,2-бензантрацена, при $T = 20°$K, ‖ b: *1* — экспериментальная, *2* — рассчитанная по формуле (5). Пунктиром изображена полоса поглощения

Сравнение с теорией и обсуждение результатов

Для сопоставления кривых дисперсии и поглощения были использованы общие интегральные соотношения, полученные Крамерсом феноменологическим путем и могущие быть получены на основании микротеории [8]:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sigma_{ij}(\omega)}{(\omega')^2 - \omega^2}\, d\omega', \qquad (3)$$

где α_{ij} и σ_{ij} — тензоры поляризуемости и электропроводности. Если электрический вектор световой волны совпадает с моноклинной осью кристалла, то коэффициент поглощения $\varkappa$ и показатель преломления μ связаны обычными формулами с α_{11} и σ_{11} (индекс 1 относится к моноклинной оси). Из (3) непосредственно вытекает

$$\mu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{4}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega'\mu(\omega')\varkappa(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2}\, d\omega'. \qquad (4)$$

При другой ориентации электрического вектора значения $\varkappa$ и μ определяются несколькими компонентами тензоров α_{ij} и σ_{ij}, и дисперсионная кривая в какой-либо из компонент спектра не может быть построена лишь из измерений величины поглощения в этой же компоненте. Чтобы избежать численного интегрирования в формуле (4), кривую $\varkappa\mu$ можно представить суммой гауссовых кривых $A_i e^{-\frac{(\nu-\nu_{mi})^2}{(\delta_i)^2}}$. Тогда, как показано Э. И. Рашба [8], μ^2 определяется простой формулой

$$\mu^2 = 1 + \varkappa^2 - \sum \frac{4A_i}{\sqrt{\pi}}\, W\left(\frac{\nu - \nu_{mi}}{\delta_i}\right), \qquad (5)$$

где

$$W(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{y^2}\,dy.$$

Так как функция $W(x)$ табулирована, расчет по приведенной формуле не вызывает затруднений.

Можно отметить, что формула (4) сравнивалась с экспериментом на примере b-компоненты нафтацена [8] и N_p-компоненты толана [4] при комнатной температуре. В указанных случаях получено удовлетворительное согласие теории с экспериментом.

Экспериментальные данные для сопоставления кривых дисперсии и поглощения согласно изложенной теории приведены на рис. 1 и 2. Места аномального хода кривой дисперсии при рассмотренных толщинах не проработаны. Однако получены значения показателей преломления для длин волн, соответствующих полуширинам полос, и, следовательно, полученные значения являются близкими к экстремальным (но не выходят за их внешние пределы). Экспериментальная кривая $\varkappa\mu$ для b-компоненты в пределах 25 000÷30 000 см$^{-1}$ была аппроксимирована 15 кривыми Гаусса. Результаты вычислений по формуле (5) в области двух первых наиболее характерных полос показаны на рис. 2 (кривая *2*). Вычисленные значения являются долей μ^2, вносимой областью спектра 25 000÷30 000 см$^{-1}$. Более далекие (ультрафиолетовые) переходы практически не могут изменить размаха кривой, а только параллельно сместят ее вверх. Сравнивая величины размахов на экспериментальной и вычисленной кривых, получаем явное их несовпадение, далеко выходящее за пределы возможных ошибок измерений и расчетов (вычисленный размах по крайней мере в три раза меньше экспериментального). Это несоответствие наблюдалось на всех изученных кристаллах 1,2-бензантрацена.

Для той же компоненты спектра бензантрацена при комнатной температуре упомянутые несовпадения уменьшаются, но все-таки остаются существенными. Следует отметить, что подобные же явления при низких температурах наблюдались ранее на кристаллах других веществ (толан при 80° К, стильбен при 20° К [4]).

Таким образом, на нескольких примерах молекулярных кристаллов наблюдено, что размахи на кривых дисперсии, вычисленные по формулам типа формул Крамерса, существенно меньше наблюдаемых на опыте и что это расхождение увеличивается при переходе к низким температурам.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Propagation of short radio waves. Ed. D. E. Kerr, разд. 8. 1,— N. Y., 1951.
2. Давыдов А. С., Ж. эксперим. и теор. физ., **19**, 930 (1949).
3. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **33**, 1022 (1957).
4. Бродин М. С., Диссертация.— Киев, 1956; Бродин М. С., Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, **2**, 448 (1957).
5. Броуде В. Л., Пахомова О. С., Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, **2**, 323 (1957).
6. Iball I., Z. Kristallographie, A, **99**, 230 (1938).
7. Бродин М. С., Медведев В. С., Прихотько А. Ф., ПТЭ, № 3, 96 (1956).
8. Рашба Э. И., Диссертация.— Киев, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. В. АБАРЕНКОВ

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ F-ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Задачей настоящей работы является последовательное квантово-механическое описание F-центров в щелочно-галоидных кристаллах, т. е. определение волновой функции системы, состоящей из кристалла с F-центром, без использования каких-либо эмпирических данных, кроме основных констант. При расчетах используется обычная модель F-центра: электрон, локализовавшийся около пустого анионного узла. Захваченный электрон будем называть «оптическим», а совокупность всех остальных электронов и ядер кристалла будем называть «остовом» системы.

Энергию всего кристалла можно записать в виде

$$W = W_0 + W_1, \tag{1}$$

где W_0 — энергия остова, а W_2 — энергия оптического электрона в поле остова, причем вся энергия взаимодействия оптического электрона и остова включена в W_1. Нам необходимо найти волновую функцию системы, которая давала бы минимум энергии W. Будем искать ее в приближении полного разделения переменных [1]. Минимизацию энергии произведем последовательно в несколько приемов: во-первых, считая ионы фиксированными в узлах идеальной решетки, а оптический электрон отсутствующим, найдем из условия минимума W_0 одноэлектронные функции Ψ_i электронов остова; во-вторых, из условия минимума энергии всей системы W при найденных одноэлектронных функциях остова и фиксированных в узлах идеальной решетки ядрах ионов найдем уравнение для одноэлектронной функции оптического электрона. Решив это уравнение и минимизируя энергию системы при найденных одноэлектронных функциях всей системы, определим равновесные положения ионов. Наконец, если это потребуется, уравнение для одноэлектронной функции оптического электрона решим при равновесных положениях ионов и энергию системы еще раз минимизируем относительно смещения ионов.

Расчеты Левдина [2] показали, что хорошим приближением для одноэлектронных функций электронов остова, получающихся из условия минимума W_0, являются ортогональные комбинации одноэлектронных функций свободных ионов. Ими мы и будем пользоваться.

Для определения одноэлектронной функции $\Psi(\mathbf{r})$ оптического электрона получается следующее уравнение:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}'\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\tau'\right]\Psi(\mathbf{r}) - \\ - \int \frac{\rho(\mathbf{r}'\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\Psi(\mathbf{r}')\, d\tau' = \lambda\Psi(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \Psi_i(\mathbf{r}). \tag{2}$$

Здесь $\Psi_i(\mathbf{r})$ — одноэлектронные функции электронов остова, Z_i, $\mathbf{R}_i$ — заряд и радиус-вектор ядра i-го иона, $\rho(\mathbf{r}'\mathbf{r})$ — смешанная плотность электронов остова.

Множители Лагранжа λ_i, появляющиеся вследствие условий ортого-

нальности функции оптического электрона к функциям электронов остова, нельзя здесь полагать равными нулю, так как функции Ψ и Ψ_i не будут ортогональными автоматически. Действительно, задача может быть решена лишь приближенно путем разложения одноэлектронных функций по некоторой полной системе функций, зависящих от угловых переменных. Угловые части одноэлектронных функций относятся к разным центрам, а радиальные части являются собственными функциями различных операторов, поэтому ни те, ни другие не будут ортогональны. Значит условия ортогональности должны быть учтены в вариационном принципе в явном виде.

Для определения равновесных положений ионов следует минимизировать энергию системы по отношению к смещениям ядер. Так как одноэлектронные функции всей системы уже известны, то целесообразно применить метод, аналогичный методу Лёвдина [2]. Использование всяких эмпирических формул для сил отталкивания не согласуется с последовательным теоретическим расчетом системы.

Уравнение для Ψ можно решить методом последовательных приближений. Однако для этого нужно иметь достаточно хорошее начальное приближение, чтобы при его помощи определять начальные значения обменного члена и множителей Лагранжа в уравнении. Такое начальное приближение можно найти методом Ритца с аналитическими функциями, но этот способ является весьма трудоемким и сильно зависит от выбора вида функций. Предпочтительнее искать начальное приближение как решение некоторого упрощенного уравнения, соответствующего более грубой физической модели. При упрощении уравнений (2) мы вынуждены отбросить обменный член и, что более существенно, сумму, стоящую в правой части, так как для определения этих величин надо уже иметь какое-то приближение искомой функции.

Электростатический потенциал можно вычислить, но использовать его непосредственно в уравнении не следует, если собственные значения этого уравнения будут каким-либо образом сопоставляться энергии системы. Действительно, мы ищем минимум энергии, варьируя только одну одноэлектронную функцию. Эта минимизирующая функция получится заведомо не ортогональной к функциям электронов остова, т. е. состояние оптического электрона будет иметь примесь состояний электронов остова. Это обстоятельство позволит оптическому электрону находиться в состоянии с гораздо меньшей энергией, чем это допустимо по принципу Паули.

Поэтому мы выделим из потенциала некоторую часть, соответствующую потенциалу исследуемой решетки в случае, когда в ее узлах вместо ионов находятся точечные заряды, величиной ± 1 [3]. Остальную часть потенциала будем рассматривать как поправку на неточечность окружающих F-центр ионов и в начальном приближении отбросим. Таким образом, наше упрощенное уравнение будет иметь вид:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{i=1}^{n} \frac{e_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|}\right]\Psi(\mathbf{r}) = \lambda\Psi(\mathbf{r}), \tag{3}$$

где e_i — величина i-го заряда.

Для простоты будем считать, что заряды находятся в узлах идеальной решетки. Это допущение не изменит существенно ни энергии, ни одноэлектронной функции оптического электрона, так как, по имеющимся данным, смещения ионов от положений равновесия в идеальной решетке малы. Величину λ можно рассматривать как энергию системы, отсчитываемую от некоторого соответствующим образом выбранного значения. Физически уравнение (3) соответствует электрону, помещенному внутрь идеальной точечной решетки, из которой удален один отрицательный заряд.

Собственные функции и собственные значения уравнения (3) можно найти лишь приближенно, разлагая потенциал и искомую функцию в ряд по какой-нибудь полной системе функций, зависящих от угловых переменных. Наиболее удобным и естественным является использование кубических гармоник $K_n(\nu, \varphi)$ в качестве такой системы. Мы можем написать

$$\sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(r) K_n^{(\alpha)}(\vartheta, \varphi); \tag{4}$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{r} f_n(r) K_n(\vartheta, \varphi). \tag{5}$$

Для коэффициентов $f_n(r)$ получается бесконечная система дифференциальных уравнений, решить которую точно практически нельзя. Приближенные решения удобнее всего получить, если вместо уравнения (3) написать соответствующую вариационную задачу, а в качестве функций сравнения брать сумму конечного числа членов ряда (5). Ограничиваясь одним членом, получаем уравнение

$$f_0'' + F_0 f_0 + \lambda f_0 = 0. \tag{6}$$

Взяв во втором приближении сумму двух членов, получим систему:

$$\begin{cases} f_0'' + F_0 f_0 + \lambda f_0 = \Phi_0 f_1. \\ f_1'' + F_1 f_1 + \lambda f_1 = \Phi_0 f_0. \end{cases} \tag{7}$$

Этот процесс можно продолжать неограниченно. В написанных уравнениях функции F_0, F_1 и Φ_0 выражаются через $v_n(r)$ и через интегралы от произведения трех кубических гармоник.

Уравнение (6) было решено для состояний $1s$ и $2p$ оптического электрона в кристаллах LiCl и NaCl. Решения были получены двумя способами.

I. Уравнение (6) численно интегрировалось, и в результате применения метода последовательных приближений определялись собственные функции и собственные значения.

II. Краевая задача для уравнения (6) заменялась эквивалентной вариационной задачей, которая решалась методом Ритца с функциями: $f = \sqrt{4\alpha^3}\, re^{-\alpha r}$ для состояния $1\,s$ и $f = \sqrt{\frac{4}{3}\beta^5}\, r^2 e^{-\beta r}$ для состояния $2p$ оптического электрона.

Результаты приведены в таблице, соответственно, в графах I и II. Кроме того, было решено еще более упрощенное уравнение с потенциалом:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{M}{a} & r \leqslant a \\ o & r > a, \end{cases}$$

где a — постоянная решетка, а M — постоянная Маделунга. Так учитывалось поле кристалла в работе Петрашень и др. [3]. Результаты вычисления энергии оптического электрона в такой потенциальной яме, произведенные для кристалла NaCl, даны в графе III таблицы.

Энергия *	LiCl			NaCl			
	I	II	эксп.	I	II	III	эксп.
E_{1s}	—0,255	—0,228		—0,239	—0,214	—0,217	
E_{2p}	—0,154	—0,139		—0,151	—0,142	—0,123	
ΔE	—0,101	0,089	0,118	0,088	0,072	0,094	0,098

* Значения энергии в таблице приведены в атомных единицах.

При интегрировании системы (7) для кристалла NaCl оказалось, что энергия состояния $1s$ равна — 0,294, энергия состояния $2p$ равна — 0,201, а разность энергий равна 0,093 атомной единицы. Далее оказалось, что интеграл $\int\limits_0^\infty f_1^2 dr$ составляет 20% в основном и 30% в возбужденном состояниях от интеграла $\int\limits_0^\infty f_0 dr$.

В настоящее время нами производится решение точного уравнения (2) для кристаллов LiCl и NaCl.

Автор глубоко благодарен М. И. Петрашень, под руководством которой выполнена настоящая работа, за постоянное внимание и помощь.

Научно-исследовательский физический
институт Ленинградского
гос. университета им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Фок В. А., Юбилейный сборник Академии наук, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской революции, стр. 255.—1947.
2. Löwdin P. O., Thesis. — Uppsala, 1948.
3. Петрашень М. И., Иванова А. В., Вольф Г., Вестн. Ленингр. гос. ун-та, № 10, 29 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. А. ШАТАЛОВ

СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *F*-ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ КОЛЛОИДНОЙ КОАГУЛЯЦИИ

1. Исследование термического равновесия *F*-центров с продуктами их слипания

В предыдущих работах [1, 2] нами было показано, что при средних и малых концентрациях *F*-центров в нагретых щелочно-галоидных кристаллах имеет место фотохимическое превращение, приводящее к полному исчезновению *F*-полосы и возникновению аналогичной по форме, сдвинутой в длинноволновую сторону, новой полосы поглощения. Для KCl ее максимум лежит при 740 mμ.

Подобное превращение получается и в темноте, при соответствующей термообработке, если исходная концентрация *F*-центров достаточно велика. В спектре поглощения хлористого калия, окрашенного *F*-центрами с концентрацией выше $2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, в процессе охлаждения от высоких температур наблюдается появление нового максимума, по форме и положению весьма сходного с названной выше полосой фотохимического происхождения. Различие заключается в положении исходных полос термического происхождения (750—780 mμ), в несколько большей полуширине и в высоте сильно изменяющейся в зависимости от исходной концентрации *F*-центров. Кроме того, в отличие от фотохимического случая, в KCl *F*-полоса полностью не исчезает и всегда наблюдается одновременно с новой полосой.

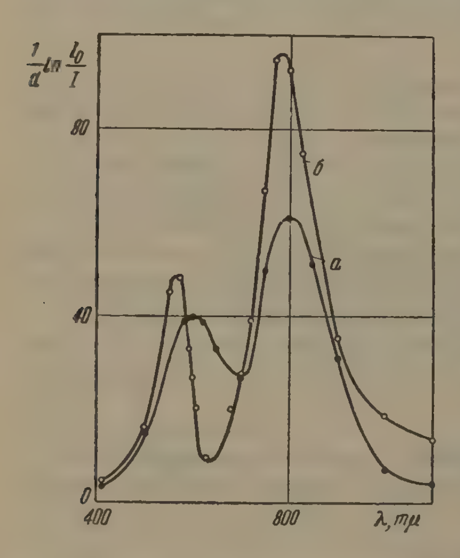


Рис. 1. Кривые поглощения кристалла KCl, отожженного в течение 5 час при 350°. Снято: *а* — при 350°, *б* — при 18°

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые поглощения одного и того же окрашеного образца KCl, измеренные после 5-часового отжига при 350°, в нагретом равновесном (кривая *а*) и замороженном (кривая *б*) состояниях.

Мы провели на большом материале в KCl изучение термического равновесия *F*-центров и продуктов их слипания. На рис. 2 приведена серия кривых поглощения, измеренных при комнатной температуре, на кристаллах с различными исходными концентрациями *F*-центров, после 5-часового темперирования при 350°. На рис. 3 изображены кривые поглощения, измеренные на окрашенном образце, через промежутки времени от 15 мин до 5 час после начала отжига, в процессе установления термического равновесия при температуре 400°. Рис. 4, как и рис. 2, содержит результаты измерения поглощения кристаллов с различной исходной концентрацией *F*-центров, но замороженных после 5-часового отжига при 400°.

Как видим, изотермическое прогревание приводит к изменению обеих полос, резко зависящему от температуры. При температурах 300—350° (дополнительные наблюдения) происходит заметное изменение их высот, небольшой сдвиг в длинноволновую сторону правой полосы и незначительное ее расширение. Спектр поглощения при равновесии (350°) изо-

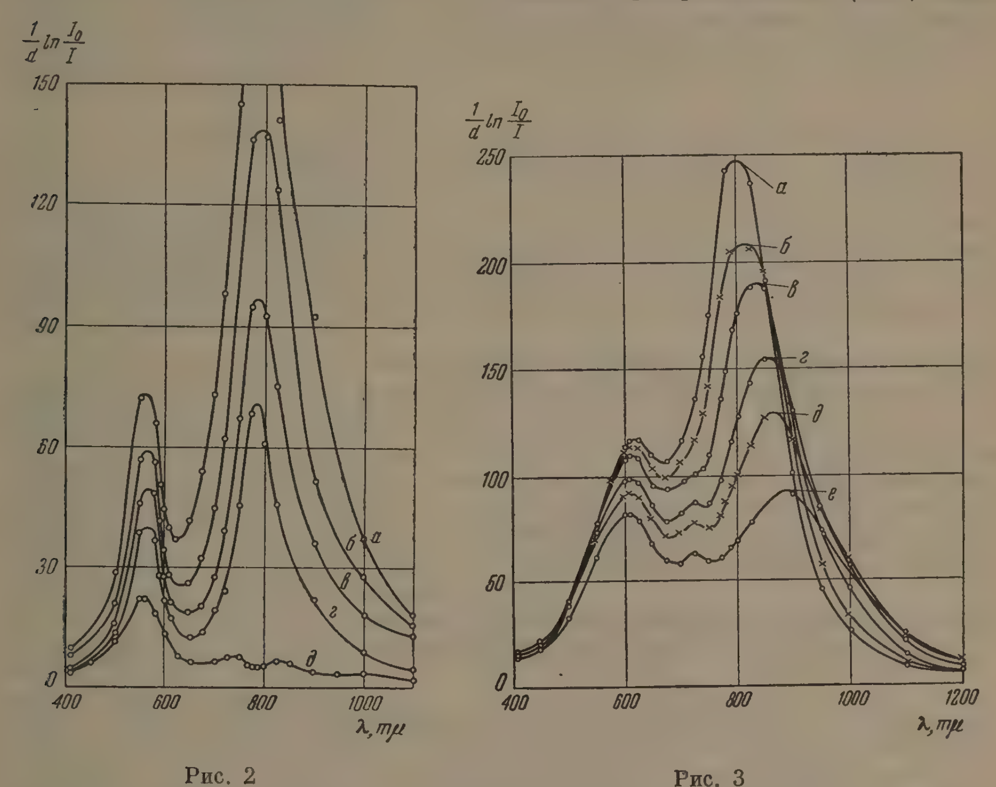


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Кривые поглощения кристаллов KCl, отожженных в течение 5 час при 350°. Снято при комнатной температуре. Кристалл окрашен: *а* — при 740°, *б* — при 720°, *в* — при 700°, *г* — при 650°, *д* — при 580°

Рис. 3. Кривые поглощения кристалла KCl, отожженного при 400°. Снято после начала прогрева: *а* — через 15 мин, *б* — через 30 мин, *в* — через 1 час, *г* — через 2 часа, *д* — через 3 часа, *е* — через 5 час

бражен на рис. 2. Гораздо более заметные превращения наблюдаются при температурах 400—450°. Особенно резким является снижение и расширение правого (рис. 3) максимума с передвижением его в длинноволновую сторону, вплоть до 900 mμ. Кроме того, в процессе прогревания происходит «разрешение» полос, с выделением из суммарного поглощения небольшого максимума, совпадающего по положению в спектре с «фотохимической полосой» (рис. 3 и 4).

Ряд свойств наиболее коротковолновых максимумов, появляющихся в результате термического слипания F-центров (положение в спектре, полуширина, наличие температурной зависимости, изменения в процессе темперирования), позволяет приписать их поглощению смеси F_2-центров с более крупными агрегатами F-центров, но построенными еще в основной кристаллической решетке.

Характер возникновения, форма и положение наиболее длинноволновых кривых (рис. 3 и 4), получаемых при более высоких температурах, дают основание считать их относящимися к коллоидам калия с собственной металлической решеткой.

Резкая зависимость равновесных высот максимумов поглощения от исходной концентрации как для F-центров, так и для продуктов их сли-

ганпя (рис. 2, 350°) указывает на то, что равновесие устанавливается после растворения тех и других центров приблизительно в одинаковых пропорциях, т. е. наблюдаемое термическое равновесие является гомогенным. Сложное равновесие трех типов центров, четко получаемое только при более высоких температурах, необходимо рассматривать как термическое равновесие между коллоидами и агрегатами F-центров, с одной стороны, и между агрегатами F-центров и чистыми F-центрами — с другой. Первое равновесие — гетерогенно, второе — гомогенно и в этом случае.

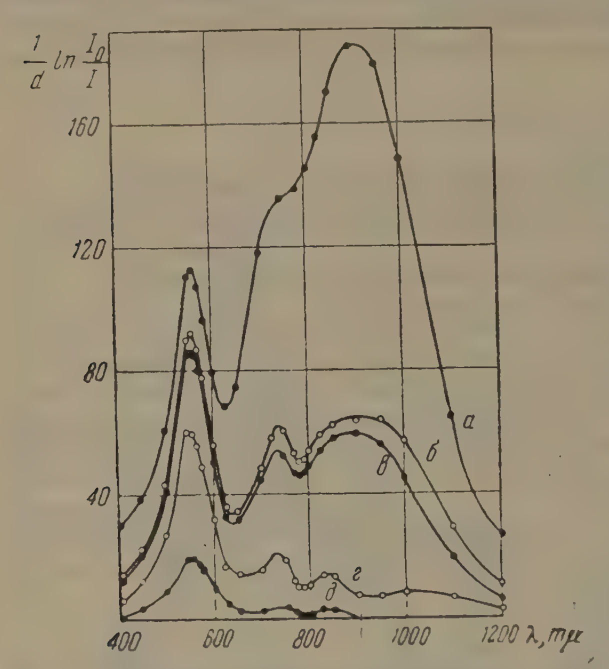


Рис. 4. Кривые поглощения кристаллов KCl, отожженных в течение 5 час при 400°. Снято при комнатной температуре. Обозначения те же, что на рис. 2

Значение тангенса угла наклона логарифмической прямой температурной зависимости равновесной концентрации F-центров при термических превращениях может быть истолковано как энергия диссоциации наиболее мелких агрегатов F-центров. Полученное нами численное значение (0,29 eV) весьма близко к величине энергии тепловой диссоциации F_2-центров (0,31 eV), найденной другим путем Калабуховым и его сотрудниками [3, 4].

Независимо от нас, применяя иные способы окрашивания и измерений, Скотт, Смит и Томпсон [5, 6] также получили «термические» полосы поглощения в щелочно-галоидных кристаллах со значительной исходной концентрацией F-центров. Для KCl эти полосы лежат в области 750—775 mμ, т. е. вполне совпадают с найденными нами. Однако авторы дают этим полосам другое толкование. Не исследовав специально роли светового воздействия на F-центры в нагретых кристаллах, Скотт и его сотрудники не обнаружили их фотохимического превращения. Основываясь на полученных экспериментальных данных о том, что «равновесная» плотность F-центров не зависит от исходной их концентрации и растет с температурой, авторы считают, что формирующиеся центры образуют новую фазу вещества и достигаемое равновесие является гетерогенным. Отсюда делается вывод о коллоидной природе агрегатов, получаемых путем термического соединения F-центров. Тангенсы угла наклона логарифмических прямых температурной зависимости «равновесной» концентрации F-центров истолкованы ими как теплоты испарения F-центров с коллоидных частиц.

Следует заметить, однако, что, выполняя эти исследования, Скотт и его сотрудники применяли слишком малые времена отжига (от 3—15 мин), в течение которых истинное равновесие не могло быть достигнуто (см. рис. 3—4). Измерения поглощения производились авторами только при комнатной температуре, т. е. в условиях принудительного равновесия. Кроме того, «замораживание» сильно искажает соотношение исходных концентраций. Используя только кратковременные термообработки, они не могли также наблюдать образование крупных коллоидов в KCl и других кристаллах.

Найденные авторами для ряда щелочно-галоидных кристаллов значения энергии испарения (0,35—0,5 eV) примерно в три раза меньше, чем известные значения этой величины для атомов чистых щелочных металлов.

Эти обстоятельства, равно как и полученные нами экспериментальные факты, не дают возможности согласиться с гипотезой Скотта и его сотрудников о коллоидной природе наиболее мелких продуктов термического слипания F-центров.

2. Строение гранично малых продуктов фотохимического и термического слипания F-центров

Ранее был опубликован [1, 2, 7] ряд доказательств того, что новые центры окраски, получаемые в результате фотохимического воздействия на F-центры в нагретых щелочно-галоидных кристаллах, являются исходными образованиями, с которых начинается процесс формирования коллоидов.

Ниже приведем вкратце результаты новых исследований, подтверждающие этот вывод и доказывающие, что образования, названные нами вначале x-центрами, имеют строение F_2-центров.

1. Путем решения простых кинетических уравнений, составленных на основании допущения о том, что схема обнаруженного нами фотохимического превращения имеет вид: $2F \rightarrow F_2$, удалось получить временные зависимости концентраций F- и x-центров, качественно совпадающие с экспериментальными кривыми для KCl [8]. Реакции соединения F-центров и распада x-центров мономолекулярны.

2. Объяснения полученного малого значения квантового выхода и его температурной зависимости вполне согласуются с моделью F_2 для x-центров [9].

3. Построение соотношения для x-полос KCl, NaCl, KBr, KJ и LiF, аналогичного соотношению Молльво, дает столь же хорошее постоянство произведения $\nu_{max}\, d^2$, как и для F-полос [8]. Это доказывает однотипность строения x-центров в различных щелочно-галоидных кристаллах и то, что они являются образованиями, связанными со свойствами кристаллической решетки растворителя.

4. При фотохимическом превращении «красных» центров хлористого натрия в F-центры [8] влияние монохроматических излучений, отвечающих любому участку x-полосы, приводит к ее пропорциональному, хотя и неодинаково быстрому снижению, без образования локальных впадин, как это имеет место при облучении коллоидов. Следовательно, все x-центры аналогичны друг другу и x-полоса, подобно F-полосе, не представляет собой наложения многих различных полос.

5. Обнаруженная нами температурная зависимость присуща максимумам поглощения наиболее мелких продуктов оптического [2] и термического слипания F-центров; она не должна быть присуща коллоидным полосам.

6. Выполненные нами исследования фотохимического превращения «красных» центров хлористого натрия при помощи поляризованного света свидетельствуют об анизотропии x-центров и доказывают их ориентацию вдоль осей симметрии второго порядка.

7. Однако, кроме F_2-центров, такое же расположение в основной кристаллической решетке могут иметь и другие анизотропные сочетания центров и ионных вакансий, например F_2^+-центры. Измерения, выполненные по нашей просьбе А. М. Прохоровым и С. Кайтмаровым (Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР), показали, что наблюдающееся парамагнитное поглощение кристаллов KCl, окрашенных F-центрами, полностью исчезает после фотохимического превращения F-центров в x-центры. Это является доказательством четности числа электронов у x-

центров, которая наиболее просто реализуется у F_2-центров (так как анизотропия x-центров не позволяет принять их за F'-центры).

8. Наконец, результаты теоретических расчетов М. Ф. Дейгена [10, 11], определившего положения F_2-полосы в KCl, ее полуширину и относительную высоту (последнее совместно с В. Л. Винецким), а также обосновавшего термическую неустойчивость F_2-центров, также хорошо согласуются с принятой моделью для x-центров.

Результаты данной работы показывают, что переход от F-центров к коллоидам в решетке щелочно-галоидных солей происходит не скачком, как это следует из работ Скотта и его сотрудников, а через промежуточные центры, строящиеся в основной кристаллической решетке. Наиболее мелкие продукты термической коллоидной коагуляции состоят из агрегатов F-центров. Гранично малыми образованиями здесь являются F_2-центры. В «чистом виде» они строятся только фотохимическим путем.

Киевский гос. университет им. Т. Г. Шевченко
Институт кристаллографии Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Шаталов А. А., Докл. АН СССР, **92**, 549 (1953).
2. Шаталов А. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **29**, вып. 6 (12), 847 (1955).
3. Калабухов Н. П., Политов Н. Г., Докл. АН СССР, **70**, 805 (1950).
4. Калабухов Н. П., Мумладзе В. В., Сообщ. АН ГрузССР, **12**, 17 (1951).
5. Scott A. B., Smith W. A., Phys. Rev., **83**, 982 (1951)
6. Scott A. B., Smith W. A., Thompson I., Phys. Chem., **57**, 757 (1953).
7. Шаталов А. А., Физический сборник КГУ, № 7, 47 (1955).
8. Шаталов А. А., Оптика и спектроскопия, **3**, 610 (1957); Изв. АН СССР. Серия физ., **21**, 587 (1957).
9. Шаталов А. А., Изв. АН СССР. Серия физ., **20**, 488 (1956).
10. Дейген М. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 992 (1951).
11. Дейген М. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., **24**, 631 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. З. ФИШЕР

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ЭКСИТОНА В ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Существование экситонов и их большая роль в физических процессах в изолирующих кристаллах в настоящее время несомненны. Также физически очевидна невозможность экситонных возбуждений в хорошо проводящих средах — металлах. Однако между изолирующими и металлическими кристаллами лежит обширная область полупроводников, и естественно возникает вопрос о возможности существования и степени устойчивости экситонов в полупроводниках, в зависимости от величины их электропроводности. Этот вопрос имеет большой интерес, поскольку можно ожидать, что во многих полупроводниках, как и в изолирующих кристаллах, экситоны могут играть существенную роль в оптических, фотоэлектрических и других процессах, связанных с разменом или миграцией энергии.

Мы будем исходить из водородоподобной модели неполяризующего экситона, учитывая поле кристаллической решетки по методу эффективной массы. Тогда энергетические уровни экситона в изоляторе, отсчитанные от границы диссоциации, будут

$$E_N = -\frac{m^* e^4}{2D^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{N^2} \quad (N = 1, 2, 3, \ldots), \tag{1}$$

где m^* — эффективная приведенная масса электрона и дырки, D — диэлектрическая проницаемость в области оптических частот.

Устойчивое существование экситона ограничивается тепловыми колебаниями кристаллической решетки, способными вызвать его термодиссоциацию. При заданной температуре T устойчивыми будут лишь уровни с $|E_N| \gtrsim kT$. Если ввести «атомные» единицы температуры

$$\theta = \frac{2D^2\hbar^2}{m^* e^4} kT = 6{,}41 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{m^*}\right) D^2 T, \tag{2}$$

то для числа экситонных уровней, устойчивых по отношению к термодиссоциации, из условия $(1/N^2) \gtrsim \theta$ получаем:

$$N' = \left[\frac{1}{\sqrt{\theta}}\right], \tag{3}$$

где прямые скобки означают «целую часть». С ростом θ величина N' уменьшается, и при $\theta > 1$ невозможно даже основное состояние экситона.

В полупроводнике существованию и устойчивости экситонных уровней препятствуют не только колебания кристаллической решетки, но и фон свободных зарядов, обеспечивающих электропроводность полупроводника. Ниже этот вопрос будет подвергнут исследованию, и, в частности, будет получено обобщение основного соотношения (3).

Наличие фона электронов проводимости или свободных дырок (или того и другого совместно) искажает взаимодействие пары зарядов, вызывая экранирование кулоновского потенциала. В статистическом методе Дебая — Гюккеля, как известно, получается

$$U(r) = -\frac{e^2}{Dr} e^{-Kr}, \tag{4}$$

причем константа экранирования K равна [1]:

$$K = \left(\frac{4\pi e^2}{D} \cdot \frac{\partial n}{\partial \mu}\right)^{1/2}, \tag{5}$$

где μ — химический потенциал свободных зарядов. (Для простоты мы везде ниже предполагаем, что имеются экранирующие заряды одного знака, т. е. только электроны или только дырки.) Выражения (4) и (5) верны, в рамках приближения Дебая — Гюккеля, при любой степени Ферми-вырождения электронов (дырок) и при $T = 0$ совпадают с результатами метода Томаса — Ферми [2]. В случае металлов существуют более совершенные методы учета экранирования [3], но их обобщение на случай полупроводников, и особенно определение радиуса экранирования при $T \neq 0$, связано с большими трудностями [4]. Ниже мы будем пользоваться приближением (4)—(5).

В работах автора [5, 6] решалось уравнение Шредингера для связанного состояния экситона в полупроводнике при произвольной степени экранирования по закону (4)—(5), с учетом Ферми-статистики свободных зарядов. В «атомных» единицах длины, энергии и константы экранирования

$$r = \frac{D\hbar^2}{m^* e^2}\rho, \quad E = \frac{m\ e^4}{2D^2\hbar^2}\varepsilon, \quad K = \frac{2m^* e^2}{D\hbar^2}\varkappa \tag{6}$$

были найдены энергетические уровни ε_{Nl} в зависимости от $\varkappa$. При слабом экранировании получается:

$$\varepsilon_{Nl}(\varkappa) = -\frac{1}{N^2} + 4\varkappa - 2\varkappa^2(3N^2 - l(l+1)) + \\ + 4\varkappa^3 N^2(5N^2 + 1 - 3l(l+1)) + \ldots, \tag{7}$$

где N и l — главное и азимутальное квантовые числа. При этом само $\varkappa$ зависит от температуры T и плотности свободных зарядов n по закону:

$$\varkappa = 3{,}83\cdot 10^{-10}\left(\frac{m}{m^*}\right)\left(\frac{Dn}{T}\right)^{1/2}(1 - 0{,}7071x + 0{,}8292x^2 + \ldots), \tag{8}$$

где m — истинная масса электрона и

$$x = 5{,}50\cdot 10^{-17}\left(\frac{m}{m_1^*}\right)^{3/2} nT^{-3/2}. \tag{9}$$

Здесь m_1^* — эффективная масса экранирующих зарядов.

При сильном экранировании выражения для $\varepsilon_{Nl}(x)$ и $\varkappa(n', T)$ более сложны; они были получены в [5, 6] численным образом и представлены графически. На рис. 1 мы воспроизводим зависимость ε_{Nl} от $\varkappa$ для $1s$-, $2s$-, $2p$- и $3d$-состояний. Видно, что с ростом $\varkappa$ абсолютные значения ε_{Nl} быстро уменьшаются и затем исчезают, и притом тем быстрей, чем больше N и l. Предельные значения $\varkappa$, при которых исчезают ε_{Nl} для $1s$-, $2s$-, $2p$- и $3d$-состояний, равны, соответственно, 0,5951, 0,1250, 0,1017 и 0,241.

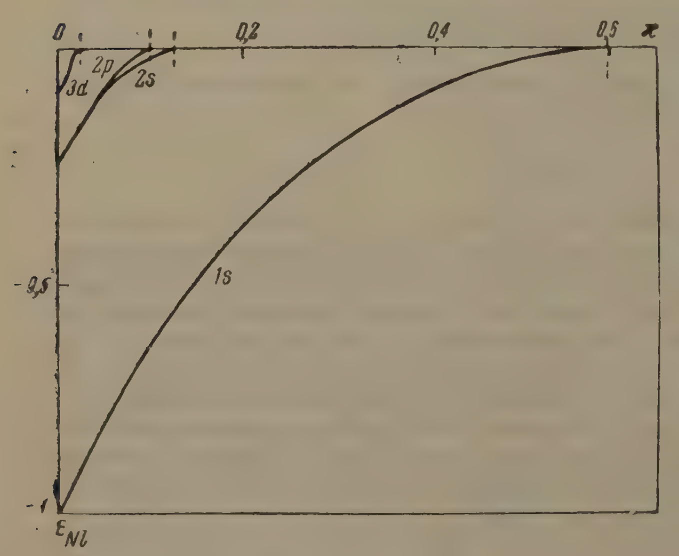


Рис. 1. Графики зависимости ε_{Nl} от $\varkappa$ для $1s$-, $2s$-, $2p$- и $3d$-состояний

В работе [6] изучалось также специфическое уширение энергетических уровней экситона, вызванных флуктуациями экранирующего поля.

Существование таких флуктуаций с необходимостью следует из статистического механизма экранирования. При заметной плотности экранирующих зарядов флуктуации поля и уширение уровней столь велики, что экситон оказывается неустойчивым раньше, чем будут достигнуты равновесные предельные значения $\varkappa$, приведенные на рис. 1

Если обозначить через $\overline{(\Delta\varepsilon_{Nl})^2}$ квадратичное уширение уровня ε_{Nl}, то условием его устойчивости, при учете его возможной термодиссоциации, теперь будет (см. (2)):

$$|\varepsilon_{Nl}(\varkappa)| \gtrsim \theta + \sqrt{\overline{(\Delta\varepsilon_{Nl})^2}}. \tag{10}$$

Если величины n и T не слишком малы, то количество уровней, удовлетворяющих этому условию, невелико. Для иллюстрации на рис. 2 изображены энергетические уровни экситона при $T = 100°$ K и $T = 300°$ K и различных значениях n. Для определенности мы выбрали при расчетах для D и m^* их значения в закиси меди: $D = 6{,}25$ и $(m/m^*) = 3{,}5$. На рисунке изображены только s-уровни. Хорошо видно, как эти уровни исчезают с ростом n.

Число устойчивых уровней при заданных n и T можно приближенно оценить, если в (10) пренебречь уширением и в качестве предельного N взять то его значение, при котором $\varepsilon_{Nl} = \theta$. Если ε_{Nl} $(\varkappa)$ оценить при помощи двух первых членов в (7), то для числа уровней в энергетическом спектре экситона получаем

$$N' = \left[\frac{1}{\sqrt{\theta + 4\varkappa}}\right], \tag{11}$$

вместо оценки (3), справедливой лишь для изолятора.

Рис. 2. Энергетические уровни экситона при $T = 100°$ K (*а*) и 300° K (*б*) и различных значениях n

Из приведенного анализа видно, что устойчивому существованию экситона одинаково препятствуют высокая температура и хорошая проводимость кристалла. Экситон в основном состоянии может существовать в сравнительно очень широком интервале значений n и T. Поэтому процессы электрического неактивного поглощения света, процессы размена и миграции энергии, где важно только само существование экситона, могут в обычных условиях наблюдаться почти у всех полупроводников, кроме хорошо проводящих.

Для обнаружения же сколько-нибудь полного спектра поглощения экситона необходимы очень низкие значения T и n, т. е. хорошие электроизолирующие свойства кристалла. В темновых условиях в полупроводниках $n = n(T)$ понижение температуры автоматически снижает n, что благоприятствует возможности существования возбужденных состояний экситона.

Белорусский гос. университет

Цитированная литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика.— ГИТТЛ, 1951.
2. Mott N. F., Proc. Cambr. Phil. Soc., **32**, 281 (1936).
3. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., **92**, 609 (1953).
4. Бонч-Бруевич В. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., **32**, 1092 (1957).
5. Фишер И. З., Крылович В. И., Ж. техн. физ., **27**, 1289 (1957).
6. Фишер И. З., Ж. техн. физ., **27**, 632 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ И СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Простейшее представление о кристаллической решетке молекулярного кристалла не учитывает взаимодействия молекул и рассматривает кристалл как «ориентированный газ». Однако это представление не согласуется с различными экспериментальными данными.

В частности, этому простейшему предположению противоречит факт независимости поляризации люминесценции от поляризации возбуждающего света, обнаруживаемый у всех молекулярных кристаллов [1]. Так как в решетке молекулярных кристаллов имеется несколько различных видов ориентации молекул, то ясно, что этот факт может быть объяснен только передачей энергии возбуждения от возбужденных молекул к окружающим, перераспределением этой энергии между молекулами с разной ориентацией.

Рис. 1. Зависимость поляризации флуоресценции P кристалла антрацена от ориентации электрического вектора возбуждающего света φ: A — расчетная, B — экспериментальная

Кривая B рис. 1 иллюстрирует полученную на опыте независимость поляризации флуоресценции от положения электрического вектора возбуждающего света для антрацена, кривая A — расчетную зависимость, которая имела бы место в отсутствие миграции.

В конечном счете поляризация люминесценции определяется только ориентацией молекул в решетке и не зависит от анизотропии возбуждения. Этот факт доказывает наличие миграции энергии в кристалле и несостоятельность представления о том, что молекулы в кристалле поглощают и излучают свет независимо друг от друга.

Следующий вопрос — о природе этой миграции.

Теория, основанная Френкелем [2] и развитая Давыдовым [3], приводит к существованию в кристаллах двух типов экситонов — локализованных и свободных. Они различаются, в частности, по своим поляризационным свойствам. Поляризация переходов, соответствующих локализованным экситонам, определяется симметрией молекул и их ориентацией в решетке, а переходы, соответствующие свободным экситонам, поляризованы по кристаллографическим осям; иначе говоря, их поляризация определяется симметрией решетки кристалла в целом.

При этом существенно отметить, что, как показал Крейг [4], отношение интенсивностей переходов, соответствующих свободным экситонам и поляризованных по разным осям кристалла, сильно отличается от отношения компонент осцилляторов излучения молекул по этим осям. Ины-

ми словами, возникает возможность с помощью поляризации разделить свободные и локализованные экситоны.

Опыты Обреимова и Прихотько [5] и других авторов показали наличие обоих типов экситонов в процессе поглощения света кристаллами. Представляет интерес вопрос, как эти оба типа экситонов участвуют в процессе люминесценции.

По-видимому, на этот вопрос можно найти ответ, исследуя спектр люминесценции кристалла при достаточно низкой температуре, когда наступает расщепление на узкие полосы и линии, и измеряя поляризацию в отдельных линиях. Однако некоторые сведения можно получить и из измерений поляризации люминесценции при комнатной температуре.

Мы исследовали пространственное распределение поляризации люминесценции кристаллов при различной ориентации последних (так называемые поляризационные диаграммы). Вначале эти исследования были произведены на кристаллических пластинках антрацена [6].

Экспериментально удобно угол между направлением наблюдения и нормалью к кристаллу изменять всегда в горизонтальной плоскости. Пространственное распределение поляризации можно полностью охарактеризовать, измерив «поляризационные диаграммы» для двух ориентаций кристалла, соответствующих положительному и отрицательному максимумам поляризации (будем их в дальнейшем называть «положительными» и «отрицательными» поляризационными диаграммами).

Оказалось необходимым рассчитывать довольно существенные поправки на двойное преломление, искажающее истинную поляризацию люминесценции. Результаты показывают, что исправленные экспериментальные диаграммы и диаграммы, рассчитанные по рентгеноструктурным данным, имеют качественно совершенно одинаковый ход, но количественно не совпадают. К обсуждению этого вопроса мы еще вернемся.

Расчет поправок показал, что они невелики для направлений, составляющих небольшой угол с нормалью к поверхности кристалла. Поэтому целесообразно было так ставить опыт, чтобы это условие соблюдалось, и отпадала необходимость вносить поправки. Отсюда возникла мысль использовать сферические кристаллы, возбуждая люминесценцию в их центре. Приготовление сферических кристаллов антрацена затруднительно; исследования проводились на стильбене и толане [7]. Сферы разрезались на полусферы по определенным кристаллографическим плоскостям; на плоскость среза ставилась диафрагма, чтобы люминесценция возбуждалась только в небольшом участке в центре сферы.

На рис. 2 даны положительные и отрицательные поляризационные диаграммы стильбена, полученные экспериментально для следующих полусферических образцов: *I* срез по плоскости ab, ось c' совпадает с осью установки; *II* срез — по bc', a совпадает с осью установки; *III* срез — по ac', b совпадает с осью установки.

На рис. 3 приведены поляризационные диаграммы, рассчитанные из рентгеноструктурных данных для тех же случаев. Из этих рисунков видно, что ход соответствующих экспериментальных и расчетных диаграмм качественно хорошо согласуется без введения каких бы то ни было поправок на двойное преломление. Однако, как и в случае антрацена, количественно они различаются — экспериментальные значения степени поляризации по абсолютной величине всегда меньше расчетных.

Объяснить это уменьшение степени поляризации влиянием тепловых поворотных колебаний молекул около положения равновесия не удается, поскольку в молекулярных кристаллах, как показано нами в другом месте [7], влияние температуры на поляризацию люминесценции очень мало.

Можно попытаться интерпретировать эти результаты, исходя из наличия в кристалле локализованных и свободных экситонов. При расчете поляризационных диаграмм из рентгеноструктурных данных, мы пред-

полагаем, что поляризация свечения полностью определяется симметрией молекул и их ориентацией в решетке, т. е. что люминесценция обусловлена локализованными экситонами. Если же в люминесценции наряду с ними участвуют свободные экситоны, то поляризация суммарного све-

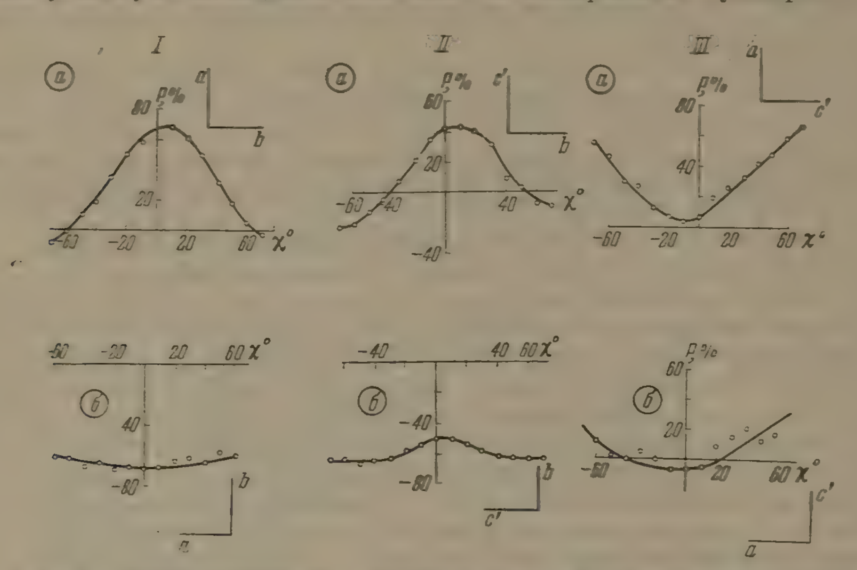


Рис. 2. Экспериментальные поляризационные диаграммы сферических монокристаллов стильбена (*а* — положительные, *б* — отрицательные): *I* — срез по плоскости *ab*, *II* — срез по плоскости *bc'*, *III* — срез по плоскости *ac'*

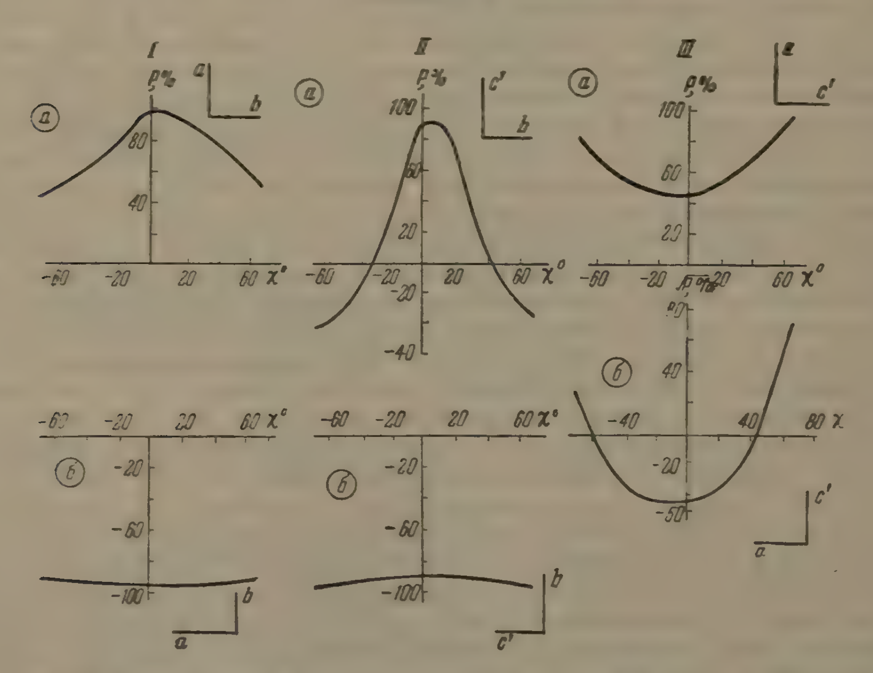


Рис. 3. Рассчитанные поляризационные диаграммы стильбена. Обозначения те же, что на рис. 2

чения будет иной, так как переходы, соответствующие свободным экситонам, поляризованы по кристаллографическим осям. Если соответствующая ось горизонтальна, то степень суммарной поляризации уменьшится, если вертикальна,— увеличится. С этой точки зрения поляризационные диаграммы люминесценции можно рассматривать как метод изучения

роли локализованных и свободных экситонов в процессе люминесценции. С помощью этих диаграмм можно определить, по каким осям поляризовано излучение свободных экситонов и какова его относительная интенсивность.

Проанализируем, например, с этой точки зрения поляризационные диаграммы стильбена. Ориентация осей, соответствующая той или иной диаграмме, указана на рис. 2.

Диаграммы среза по ab свидетельствуют, что имеется свечение, поляризованное по оси b (так как обе экспериментальные диаграммы, и положительная, и отрицательная, расположены ближе к оси абсцисс, чем расчетные; следовательно, добавочное свечение поляризовано в первом случае горизонтально, во втором — вертикально). Аналогичным образом диаграммы среза по ac' показывают, что свечение свободных экситонов имеет также составляющую, поляризованную по оси c'. Из соотношения степеней поляризации суммарного свечения и излучения локализованных и свободных экситонов можно подсчитать относительную интенсивность двух последних, пользуясь известной формулой сложения степеней поляризации:

$$P = \frac{\sum_i I_i P_i}{\sum_i I_i} .$$

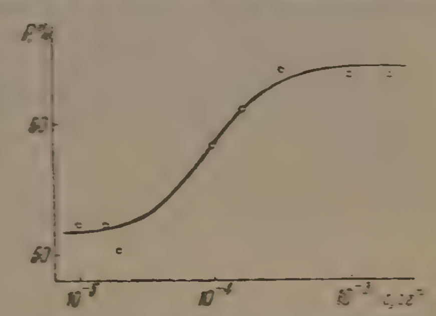


Рис. 4. Зависимость степени поляризации флуоресценции антрацена от концентрации нафтацена

Этот расчет приводит к следующему результату: свечение локализованных экситонов составляет 60—70% всей люминесценции, а обе компоненты излучения свободных экситонов, поляризованные по оси b и оси c', соответственно, составляют каждая по 15—20%. Интенсивность первой несколько больше, чем второй.

Тот факт, что свечение в основном обусловлено локализованными экситонами, согласуется с результатами работы Сидмана [8], пришедшего к тому же выводу с помощью анализа сдвига спектра флуоресценции кристалла антрацена относительно спектра поглощения.

Результаты, касающиеся поляризации излучения свободных экситонов, согласуются с теорией Давыдова [3]. Используя методы теории групп, Давыдов рассмотрел, в частности, моноклинный кристалл с пространственной группой симметрии C_{2h}^5, содержащий две молекулы в ячейке. К таким кристаллам относится и стильбен. Давыдов показал, что энергетический терм молекулы расщепляется в таком кристалле на два терма, один из которых поляризован так, что колебания электрического вектора параллельны оси b, другой — в плоскости, перпендикулярной оси b.

В пользу изложенной интерпретации можно привести еще одно экспериментальное доказательство.

Если принять, согласно Аграновичу [9], что в активированных кристаллах типа антрацен — нафтацен передача энергии возбуждения от основного вещества к примеси осуществляется свободными экситонами, то можно ожидать, что в основном веществе возрастет относительная интенсивность свечения локализованных экситонов. Следовательно, степень поляризации люминесценции основного вещества должна увеличиваться с увеличением концентрации примеси.

Опыт подтверждает это предположение. На рис. 4 показана зависимость поляризации люминесценции антрацена от концентрации нафтацена. Существенный рост поляризации происходит до концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ гг$^{-1}$, после чего рост замедляется и наступает насыщение. Это есте-

ственно, так как в этой же области концентраций достигает насыщения и выход флуоресценции нафтацена [10].

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Жевандров Н. Д., Докл. АН СССР, **83**, 677 (1952); **100**, 455 (1955).
2. Френкель Я. И., Phys. Rev., **37**, 17 (1931); Phys. Z. Sow., **9**, 158 (1936).
3. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах.— Изд. АН УССР, Киев 1951; Сборник памяти С. И. Вавилова, стр. 210.— Изд. АН СССР, М., 1952.
4. Craig D. P., J. Chem. Soc., 2302 (1955).
5. Обреимов И. В., Прихотько А. Ф., Сборник памяти С. И. Вавилова, стр. 197.— Изд. АН СССР, М., 1952.
6. Жевандров Н. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 553 (1956).
7. Варфоломеева В. Н., Жевандров Н. Д., Докл. АН СССР, **115**, 1115 (1957); Оптика и спектроскопия, 5, 571 (1958).
8. Sidman J. W., Phys. Rev., **102**, 96 (1956).
9. Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, 4,586 (1958).
10. Bowen E. J., Mickiewicz E., Smith F. W., Proc. phys. Soc., **62A**, 26 (1949).

Ю. Е. ПЕРЛИН

ПРИМЕСНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Примесные центры кристаллов могут служить не только центрами поглощения света и люминесценции, но также и центрами рассеяния. В настоящем сообщении рассматривается рассеяние света примесным центром ионного кристалла, в котором выполняется критерий сильной связи для взаимодействия оптических электронов с колебаниями решетки. Предполагается, что частота первичного излучения Ω_0 лежит в полосе примесного поглощения кристалла. Если из всей совокупности дискретных электронных уровней примесного центра учесть только основной и первый возбужденный, то обобщение метода Вейскопфа [1], развитого для рассмотрения резонансной флуоресценции атома, приводит к следующей формуле для амплитуды вероятности рассеяния:

$$c\,[n^0_\varkappa,\ n'_\varkappa] = \frac{V_{s_1 s_2}(\Omega)\,V_{s_2 s_1}(\Omega_0)}{\hbar^2\left[(\Omega - \Omega_0 + l\omega) + \frac{i\Gamma}{2}\right]}\,S\,[n^0_\varkappa,\ n'_\varkappa]; \tag{1}$$

здесь

$$S\,[n^0_\varkappa,\ n'_\varkappa] = \sum_{\ldots n_\varkappa \ldots} \frac{\prod\limits_\varkappa s_{n^0_\varkappa n_\varkappa}\, s_{n_\varkappa n'_\varkappa}}{(\Omega - \nu + l_2\omega) + \frac{i\gamma}{2}}, \tag{2}$$

где индексы s_1 и s_2 относятся к основному и возбужденному электронному уровню; $n^0_\varkappa$, $n_\varkappa$ и $n'_\varkappa$ — квантовые числа осцилляторов фононного поля в начальном, промежуточном и конечном состояниях системы; Ω — частота рассеянного света, $1/\Gamma$ и $1/\gamma$ — оптические времена жизни примесного центра в состояниях s_1 и s_2 соответственно, ω — предельная частота продольных поляризационных колебаний решетки, ν — частота «чисто электронного» перехода, определяемая соотношением

$$\hbar\nu = W \tag{3}$$

(W — энергия теплового возбуждения центра);

$$l = \sum_\varkappa (n'_\varkappa - n^0_\varkappa); \quad l_2 = \sum_\varkappa (n'_\varkappa - n_\varkappa). \tag{4}$$

Матричный элемент фотоперехода представляет собой произведение электронного множителя типа $V_{s_1 s_2}$ и множителей вида

$$s_{n_\varkappa n'_\varkappa} = \int \Phi_{n_\varkappa}(q_\varkappa - q_{\varkappa s_2})\, \Phi_{n'_\varkappa}(q_\varkappa - q_{\varkappa s_1})\, dq_\varkappa, \tag{5}$$

где $\Phi_{n_\varkappa}$ — волновая функция осциллятора, $q_{\varkappa s}$ — равновесное (в данном электронном состоянии) значение нормальной координаты $q_\varkappa$.

Подробный вывод формулы (1) содержится в работе автора [2]. Аналогичная формула для растворов была получена несколько ранее Овандером [3].

Суммирование в (2) можно выполнить при помощи преобразования Фурье:

$$\left[(l_2 - r)\,\omega + \frac{i\gamma}{2}\right]^{-1} = \frac{1}{i\omega}\int\limits_0^\infty dt \exp\left[-\delta t + i\,(l_2 - r)\,t\right], \tag{6}$$

где

$$\delta = \gamma / 2\omega \ll 1, \tag{7}$$

и известного выражения для матрицы плотности осциллятора:

$$\rho\,(q, \bar{q}\,|\,\xi) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right)\xi}\,\Phi_n(q)\,\Phi_n(\bar{q}) =$$

$$= (2\pi\,\mathrm{sh}\,\xi)^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{4}\left[(q + \bar{q})^2\,\mathrm{th}\,\frac{\xi}{2} + (q - \bar{q})^2\,\mathrm{cth}\,\frac{\xi}{2}\right]\right\}. \tag{8}$$

Формула (8) была впервые использована для суммирования вероятностей многофононных переходов в работе Кубо [4].

Выражение (2) принимает вид

$$S\,[n_\varkappa^0,\ n_\varkappa'] = \frac{1}{i\omega}\int\limits_0^\infty dt \exp\left\{-\delta t + i\left[\sum_\varkappa\left(n_\varkappa' + \frac{1}{2}\right) - r\right]t\right\} \times$$

$$\times \prod_\varkappa (2\pi i \sin t)^{-\frac{1}{2}} \iint\limits_{-\infty}^{\infty} dq_\varkappa\, d\bar{q}_\varkappa\, \Phi_{n_\varkappa^0}(q_\varkappa)\, \Phi_{n_\varkappa^0}(\bar{q}_\varkappa) \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{i}{4}\left[(q_\varkappa + \bar{q}_\varkappa + \Delta_\varkappa)^2\,\mathrm{tg}\,\frac{t}{2} - (q_\varkappa - \bar{q}_\varkappa)^2\,\mathrm{ctg}\,\frac{t}{2}\right]\right\}, \tag{9}$$

где

$$\Delta_\varkappa = 2\,(q_{\varkappa s_1} - q_{\varkappa s_2}), \tag{10}$$

$$r = (\nu - \Omega) / \omega. \tag{11}$$

Вероятность рассеяния света вычисляется из соотношения (1) по формуле

$$w\,(\Omega) = \sum_{\ldots n_\varkappa^0 \ldots}\ \sum_{\ldots n_\varkappa' \ldots} p\,[n_\varkappa^0]\,|\,c\,[n_\varkappa^0,\ n_\varkappa']|^2, \tag{12}$$

которая содержит статистическое усреднение по начальным состояниям и суммирование по конечным состояниям осцилляторов решетки. Больцмановский множитель $p\,[n_\varkappa^0]$ определяется выражением:

$$p\,[n_\varkappa^0] = \left(2\mathrm{sh}\,\frac{\beta}{2}\right)^N \exp\left[-\beta\sum_\varkappa\left(n_\varkappa^0 + \frac{1}{2}\right)\right], \tag{13}$$

где $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$.

Обозначив далее

$$p = (\Omega_0 - \Omega) / \omega \tag{14}$$

и применяя снова преобразование Фурье и формулу (8), удается после некоторых преобразований выполнить в формуле (12) суммирование и при-

вести ее к виду:

$$w(\Omega) = \frac{4\pi |V_{s_1 s_2}(\Omega) V_{s_1 s_2}(\Omega_0)|^2 e^{-a \operatorname{cth}\frac{\beta}{2}}}{\hbar^4 \omega^3 \Gamma} \iint\limits_{-\infty}^{\infty} dt\, dt' \times$$

$$\times \exp\left\{-\delta(t+t') + i\left(\frac{p}{2} - r\right)(t-t') + \frac{a}{2\operatorname{sh}\frac{\beta}{2}}\left[\cos\left(t + \frac{i\beta}{2}\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \cos\left(t' - \frac{i\beta}{2}\right)\right]\right\} \times I_{|p|}\left(\frac{2a \sin\frac{t}{2} \sin\frac{t'}{2}}{\operatorname{sh}\frac{\beta}{2}}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(p-n), \qquad (15)$$

где

$$a = \sum_{\varkappa} (q_{\varkappa s_1} - q_{\varkappa s_2})^2. \qquad (16)$$

Заметим, что, согласно [5], стоксово смещение максимума полосы люминесценции по отношению к максимуму примесного поглощения равно $a\omega$, так что параметр a легко получить из экспериментальных данных.

Интегрирование в (15) удается провести до конца в предельном случае низких температур, когда

$$\beta \gg 1; \qquad \frac{a}{\operatorname{sh}\frac{\beta}{2}} \ll 1, \qquad (17)$$

функцию Бесселя мнимого аргумента $I_{|p|}$ можно представить главным членом ее разложения в степенной ряд, и формула (15) приводится к виду $(p > 0)$:

$$w(\Omega) = \frac{\pi |V_{s_1 s_2}(\Omega) V_{s_2 s_1}(\Omega_0)|^2 (2a)^p e^{-a}}{\hbar^4 \omega^3 \Gamma \cdot (\pi^2 \delta^2 + \sin^2 \pi f) \Gamma(p+1)} \quad L_{pf}{}^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(p-n), \qquad (18)$$

где

$$f = (\Omega_0 - \nu)/\omega, \qquad (19)$$

$$L_{pf} = \frac{2}{(2i)^{p+1}} \oint\limits_C \frac{(1-\zeta)^p e^{\frac{a}{2}\zeta} d\zeta}{\zeta^{f+1}}, \qquad (20)$$

где контур интегрирования C обходит в положительном направлении точку $\zeta = 0$.

Пользуясь интегральным представлением вырожденной гипергеометрической функции $F(\alpha, \gamma, z)$ (см., например, [6]), получаем

$$|L_{pf}| = \frac{2\pi \Gamma(p+1)}{2^p |\Gamma(f+1)\Gamma(p-f+1)|} \left| F\left(-f,\, p-f+1,\, \frac{a}{2}\right)\right|. \qquad (21)$$

Формулу (18) теперь можно представить в виде:

$$w(\Omega) = w(r, f) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(r + f - n), \qquad (22)$$

где

$$w(r, f) = \frac{4\pi^3 |V_{s_1 s_2}(\Omega) V_{s_2 s_1}(\Omega_0)|^2}{\hbar^4 \omega^3 \Gamma (\pi^2 \delta^2 + \sin^2 \pi f)} \times$$

$$\times \frac{\left(\frac{a}{2}\right)^p e^{-a} \Gamma(p+1)}{|\Gamma(f+1)\Gamma(p-f+1)|^2} \left| F\left(-f,\, p-f+1,\, \frac{a}{2}\right)\right|^2. \qquad (23)$$

Спектральное распределение интенсивности рассеянного света зависит, как обычно, от формы первичного излучения, и может быть записано в виде

$$I(\Omega) = N_0 \hbar\Omega\rho(\Omega) \int I_0(f)\, w(\Omega)\, df, \tag{24}$$

где $I_0(f)\,df$ — интенсивность первичного излучения, N_0 — число рассеивающих центров.

Подстановка (22) в (24) дает

$$I(\Omega) = N_0 \hbar\Omega\rho(\Omega) \sum_{n=-\infty}^{\infty} w(r, n-r)\, I_0(n-2). \tag{25}$$

Предположив далее, что первичное излучение обладает резким максимумом при $f = f_m$, получим:

$$I(\Omega) \sim \frac{\left(\frac{a}{2}\right)^{r+f_m} \Gamma(r+f_m+1)}{(\pi^2\delta^2 + \sin^2 \pi f_m)\, |\Gamma(f_m+1)\,\Gamma(r+1)|^2} \left| F\left(-f_m, r+1, \frac{a}{2}\right)\right|^2. \tag{26}$$

Дальнейшее упрощение формулы (26) затрудняется тем обстоятельством, что в актуальных случаях (большие a, большие r) известные асимптотические представления вырожденных гипергеометрических функций неприменимы. Интересно, однако, отметить, что при $f_m = 0$ спектральное распределение рассеянного света определяется выражением $\left(\frac{a}{2}\right)^r \Big/ \Gamma(r+1)$, которое приводит к «колоколообразной» кривой с максимумом при $r = \frac{a}{2}$, т. е.

$$\Omega_m = \nu - \frac{a\omega}{2}. \tag{27}$$

Положение максимума этой кривой, ее форма и полуширина в точности совпадают с соответствующими параметрами кривой примесной люминесценции (см. [5]). В общем случае ($f_m \neq 0$) спектральное распределение (26) носит более сложный характер и требует численного исследования.

Автор выражает благодарность С. И. Пекару за ценные дискуссии.

Кишиневский гос. университет
Молдавский филиал Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Weisskopf V., Ann. d. Phys., **9**, 23 (1931).
2. Перлин Ю. Е., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, **36**, 6 (1958).
3. Овандер Л. Н., Оптика и спектроскопия, **3**, 221 (1957).
4. Kubo R., Phys. Rev., **86**, 929 (1952).
5. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **22**, 641 (1952).
6. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М., Квантовая механика.— Гостехтеоретиздат, 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Ф. ДЕЙГЕН

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Введение

Несмотря на то, что использование метода спин-электронного и спин-ядерного резонансов для исследования примесных центров в полупроводниках осуществлено недавно, уже получен ряд принципиальных результатов. Так, обнаружен тонкий эффект g-смещения [1], представилось возможным приближенно судить о величине ψ-функции локализованного электрона F-центра в различных точках кристалла [2], о природе самих центров [3] и т. п.

Теоретические работы в этой области посвящены лишь двум вопросам: объяснению природы ширины полосы спин-электронного поглощения F-центров в щелочно-галоидных кристаллах [2] и расчету положения линий спин-электронного резонанса в примесных атомах пятой группы, находящихся в кремнии [4]. В [2] указывается, что только грубая орбитальная модель F-центра приводит к разумной величине уширения, между тем как общепринятая континуальная модель не в состоянии объяснить этот эффект и приводит к расхождению теории и эксперимента на четыре порядка. В [5] было показано, что этот вывод не основателен (см. также раздел 2 настоящей статьи).

Ниже коротко излагаются некоторые результаты теории парамагнитного резонанса локальных электронных центров в кристаллах, полученные в работах автора и его сотрудников.

1. Спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия локализованного электрона [6, 7]

Оператор сверхтонкого взаимодействия электрона с магнитными моментами ядер решетки кристалла записывается следующим образом:

$$\hat{H}_1 = -\sum_k \frac{\mu_k}{I_k} \mathbf{I}_k \mathbf{H}_{sk}, \tag{1}$$

где μ_k — магнитный момент ядра в k-ом узле, $\mathbf{I}_k$ — спин этого ядра, $\mathbf{H}_{sk}$ — напряженность магнитного поля, создаваемого спином электрона в k-ом узле решетки:

$$\mathbf{H}_{sk} = \int \left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho_k},\ \mathbf{j}\right] d\tau, \tag{2}$$

ρ_k — расстояние от k-го узла до электрона, $\mathbf{j}$ — плотность тока, создаваемого спином электрона $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{j} = \operatorname{rot}\frac{\mu}{S}\,|\psi|^2\,\mathbf{S}. \tag{3}$$

Подстановка (2) и (3) в (1) после преобразований приводит к общему виду спин-гамильтониана сверхтонкого взаимодействия электрона в кри-

сталле:

$$\hat{H}_s = 4\pi \sum_k \frac{\mu\mu_k}{SI_k} |\psi(\rho_k = 0)|^2 (\mathbf{I}_k \mathbf{S}) + \sum_k \frac{\mu\mu_k}{SI_k} \int (\mathbf{I}_k \operatorname{grad} |\psi|^2) \frac{\mathbf{S}\rho_k}{\rho_k^3} d\tau. \qquad (4)$$

Выражение (4) может быть приведено к более удобному виду, если воспользоваться приближением сильной связи для построения волновой функции локализованного электрона ψ.

Для локальных центров со сферически симметричным потенциалом дефекта (к ним относятся F-центры, примесные атомы в ионных и гомеополярных кристаллах, рассматриваемые в континуальном приближении, и другие):

$$\psi = \sum_k \psi_k(r, \rho_k). \qquad (5)$$

В континуальной модели локальных центров с использованием сглаженных функций:

$$\sum_k \psi_k(r, \rho_k) = \varphi(r),$$

при использовании детальных функций [8]

$$\psi_k = \varphi(r)\, u_k(\rho_k),$$

где $u_k(\rho_k)$ — волновые функции «лишнего» электрона вблизи k-го узла; наконец, в орбитальной модели локальных центров $\psi_k = u_k$, но в этом случае суммирование в (5) следует распространить и на ядро примеси.

Подстановка (5) в (4) и ряд преобразований приводят к следующему выражению для $\hat{H}_s$:

$$\hat{H}_s = \sum_k \frac{\mu\mu_k}{SI_k} [A_k (\mathbf{I}_k \mathbf{S}) + B_k (\mathbf{I}_k \mathbf{R}_k)(\mathbf{S}\mathbf{R}_k)] + \sum \frac{\mu\mu_k}{SI_k} \sum_{p, q} A_{pqk} (\mathbf{I}_k \vec{\tau}_{pk})(\mathbf{S}\vec{\tau}_{qk}). \qquad (6)$$

Здесь $\vec{\tau}_{1k}, \vec{\tau}_{2k}, \vec{\tau}_{3k}$ — орты декартовых осей x_{1k}, x_{2k}, x_{3k} системы координат, начало которой выбрано в k-ом узле, а ось x_{3k} совпадает с радиусом-вектором $\mathbf{R}_k$, определяющим положение k-го узла по отношению к дефекту; p и q принимают значения 1, 2, 3.

В спин-гамильтониане (6) осуществлено отделение спиновой части от координатной. Поэтому вид его зависит только от симметрии задачи. Выбор же функции в различных приближениях изменяет лишь значения коэффициентов.

2. Теория спин-электронного резонанса в F-центрах [5—7, 9]

При рассмотрении взаимодействия электрона F-центра с магнитными моментами ядер решетки в ряде случаев оказывается возможным ограничиться в (6) суммированием по узлам двух ближайших к вакансии координационных сфер. Последнее оправдано тем, что, например, в щелочно-галоидных кристаллах радиус состояния электрона F-центра не многим превосходит постоянную решетки [10, 2]. В силу этого величина коэффициентов спин-гамильтониана быстро убывает по мере удаления от вакансий.

Используя симметрию задачи для спин-гамильтониана сверхтонкого взаимодействия электрона F-центра с первой координационной сферой в щелочно-галоидных кристаллах (ядра металла), получаем:

$$\hat{H}_s^{(1)} = A \sum_{k=1}^{6} \mathbf{I}_k \mathbf{S} + B \sum_{k=1}^{6} (\mathbf{I}_k \mathbf{R}_k)(\mathbf{S}\mathbf{R}_k). \qquad (7)$$

Особенностью (7) является присутствие второго, анизотропного слагаемого.

Использование континуальной модели с детальными волновыми функциями и громоздкие, но не представляющие принципиальных трудностей, расчеты позволяют найти аналитические выражения для коэффициентов спин-гамильтониана и провести вычисления для конкретных кристаллов.

Собственные значения (7) определяются следующим выражением:

$$W = S_z \sum_{k=1}^{6} \Delta_k I_k. \tag{8}$$

Здесь S_z и I_k — собственные значения операторов $\hat{S}_z$ и $\hat{I}_k$ соответственно. Направление внешнего статического поля совмещено с осью z системы:

$$\Delta_k = \sqrt{A^2 + BR_{kz}^2(2A + BR^2)}. \tag{9}$$

Выражение (8) позволяет найти частоты переходов под действием падающей волны и определить полуширину полосы поглощения. Наряду с этим, путем расчета статистических весов отдельных состояний можно определить и форму полосы. Оценки полуширины, проведенные для кристаллов KCl и NaCl приводят к согласию по порядку величины теории и эксперимента.

Ввиду того, что весовой множитель Δ_k зависит от номера ядра, форма полосы несколько отличается от гауссовской, хотя, как показывают численные расчеты в щелочно-галоидных кристаллах это отличие невелико.

Таким образом, корректное использование континуальной модели F-центра приводит вопреки [2], к разумным результатам как при расчете ширины, так и формы кривой поглощения.

Отметим еще, что аналогично (7) для оператора сверхтонкого взаимодействия электрона F-центра с ближайшим ядром галоида получается следующее выражение:

$$\hat{H}_s^{(2)} = A'(\mathbf{I}_k\mathbf{S}) + B'(\mathbf{I}_k\mathbf{R}_k)(\mathbf{S}\mathbf{R}_k) + CI_{x_{sk}}S_{x_{1k}}. \tag{10}$$

3. Зависимость сверхтонкой структуры F-центра от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле [6]

В работе [11] наблюдались переходы под действием радиоволны в примеси фосфора в кремнии, при которых $\Delta S = 0$, $\Delta I = \pm 1$. Аналогичные переходы наблюдались экспериментально в ядрах ионов металла и галоида, окружающих F-центр в KCl [12]. Частоты этих переходов могут быть записаны следующим образом:

$$h\nu = g_I\beta_I H + E_{S_H, I_H} - E_{S_H, I_H - 1}, \tag{11}$$

где g_I и β_I — ядерный g-фактор и, соответственно, магнетон, E_{S_H, I_H} — энергия сверхтонкого взаимодействия.

Полагая, что поле H расположено в плоскости, перпендикулярной направлению (001), и образует угол θ с направлением (100), и используя (10), можно для иона хлора, например, получить теоретические зависимости частот поглощения, соответствующих спин-ядерным переходам, от угла θ, изображенные сплошными линиями на рис. 1, *а*.

Рис. 1 иллюстрирует также хорошее согласие теории и эксперимента. Так, при $\theta = 0$ частоты ν'_{001}, ν''_{001}, ν_{010} совпадают, причем при изменении θ от 0° до 45° частота ν''_{001} возрастает, а две другие убывают. Частота ν_{100} меньше частоты ν_{010} при $\theta = 0$; с ростом θ возрастает ν_{100}, становясь равной ν_{010} при $\theta = 45°$.

Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых позволяет определить константы спин-гамильтонианов (7) и (10), а затем путем не-

посредственного численного расчета — квадраты волновых функций электрона в калиевом и хлорном узлах. Оказалось, что в KCl, например, $\psi_F^2(\mathrm{K}) = 0{,}70 \cdot 10^{24}$ см$^{-3}$, а $\psi_F^2(\mathrm{Cl}) = 0{,}11 \cdot 10^{24}$ см$^{-3}$. Таким образом, $\frac{\psi_F^2(\mathrm{K})}{\psi_F^2(\mathrm{Cl})} = 6{,}4$, что свидетельствует о локализации электрона F-центра в непосредственной близости от вакансий.

Полученные в [5—7, 9] выражения для констант спин-гамильтониана позволяют их вычислить. Расчеты показывают, что использование как

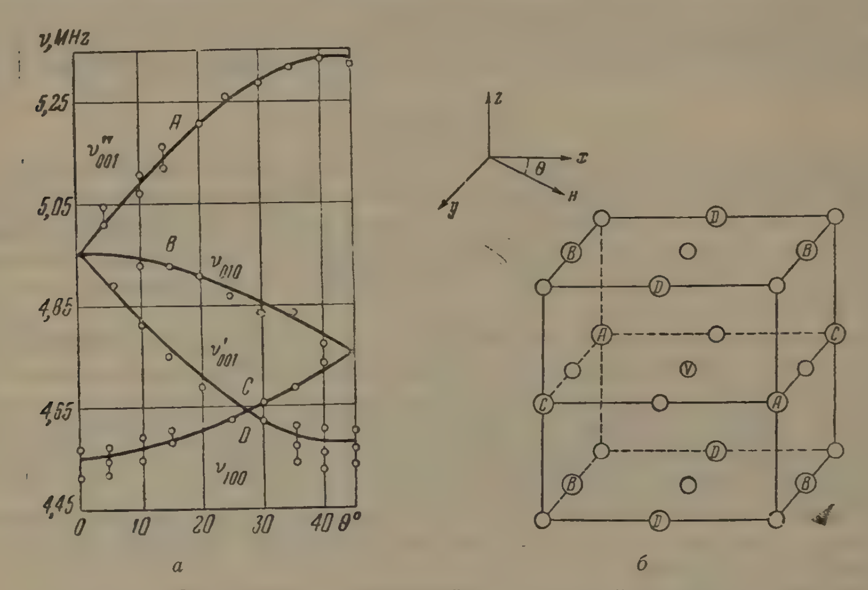


Рис. 1. *а* — Зависимость сверхтонкой структуры F-центра от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. Кривые соответствуют различным группам ионов хлора, показанным на рис. 1, *б*. Экспериментальные результаты изображены точками; *б* — схема кристаллической ячейки; V — вакансия

континуальной, так и орбитальной моделей F-центров приводит к согласию по порядку величины теоретически вычисленных и экспериментально определенных коэффициентов.

Заметим, наконец, что частоты спин-ядерных переходов для Cl^{35} меньше соответствующих частот для Cl^{37} примерно в 1,2 раза, что соответствует отношению $\frac{\mu_{\mathrm{Cl}^{35}}}{\mu_{\mathrm{Cl}^{37}}}$ [5—7, 9]

4. Спин-электронный резонанс в стехиометрическом избытке металла в кристалле типа NaCl [13]

Рассмотрен спин-электронный резонанс в стехиометрическом избытке металла в кристалле типа NaCl (например, Na в NaCl). Методами, аналогичными использованным в разделах 1 и 2, получен спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия валентного электрона атома металла с окружением:

$$\hat{H}_s = A_0 \mathbf{I}_0 \mathbf{S} + \sum_k B_{0k} (\mathbf{I}_0 \mathbf{R}_k)(\mathbf{S}\mathbf{R}_k) + \sum_k A_k (\mathbf{I}_k \mathbf{S}) + \sum_k B_{1k} (\mathbf{I}_k \mathbf{R}_k)(\mathbf{S}\mathbf{R}_k). \quad (12)$$

Первые два слагаемые в (12) определяют энергию взаимодействия электрона примеси с собственным ядром, вторые два — с ядрами окружения.

Определение собственных значений (12), частот переходов под действием падающей электромагнитной волны и интенсивностей линий с-

ответствующих спин-электронных переходов позволяет получить форму кривой поглощения.

Последняя для случая Na в кристалле NaCl приведена на рис. 2. Полоса поглощения характеризуется следующими особенностями. Кривая расположена симметрично по обе стороны от зеемановской частоты. В спектре выделяются четыре линии равной интенсивности, соответствующие взаимодействию спина электрона со спином ядра примеси. В силу этого форма кривой поглощения отличается от гауссовской (последняя, как было показано в разделе 2, характерна для спин-электронного резонанса в F-центре модели де Бура). Это обстоятельство позволяет отличить экспериментально F-центр модели де Бура от F-центра модели Гильша и Поля.

Численные расчеты, проведенные для NaCl, показывают, что наиболее интенсивные линии могут быть разрешены экспериментально.

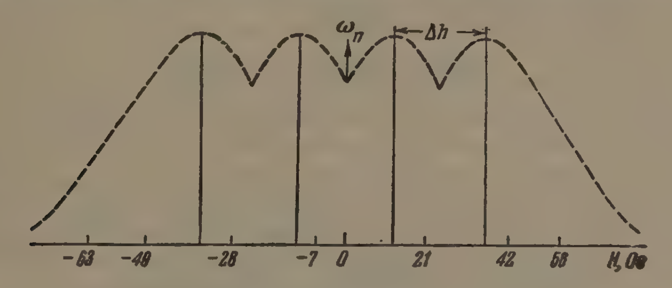


Рис. 2. Кривая поглощения междоузельных атомов Na в кристалле NaCl

Наконец, для рассматриваемого случая должна быть своя характерная зависимость сверхтонкой структуры от ориентации кристалла во внешнем статическом магнитном поле. Последнее следует из присутствия в спин-гамильтониане (12) анизотропных слагаемых.

5. Сверхтонкое взаимодействие и спин-электронный резонанс в поляронах и экситонах [14]

Рассмотрим спин-электронный резонанс в системах, оператор энергии которых обладает трансляционной симметрией.

Нетрудно показать, что в таких системах (к ним, в частности, относятся поляроны и экситоны) обусловленная сверхтонким взаимодействием поправка энергии в первом приближении равна нулю. Это является результатом нелокального характера волновых функций, при котором электроны взаимодействуют в равной мере с магнитными моментами всех ядер кристалла. Поэтому сверхтонкое взаимодействие оказывается пропорциональным среднему ядерному магнитному моменту единицы объема кристалла, который равен нулю.

Отсюда следует, что сверхтонкое взаимодействие для экситонов и поляронов, в отличие от локальных центров, не приводит к уширению спин-резонансной линии поглощения. Это обстоятельство позволяет экспериментально отличить поляроны от локальных электронных центров.

В теоретических работах автора [15—17] было показано, что в металл-аммиачных растворах атомы щелочного металла диссоциируют, а освобожденные электроны образуют поляроны. Последние и обусловливают электропроводность и оптические свойства этих растворов.

Экспериментальное исследование спин-электронного резонанса на центрах окраски в металл-аммиачных растворах [18] показало, что ширина области спин-резонансного поглощения — порядка сотых гаусса, т. е. в 10^4 раз меньше, чем, например, у F-центров.

Это ясно показывает, что упомянутые центры окраски являются не локальными электронными центрами, а поляронами. На это обстоятельство впервые указал Пекар [19].

Оценка равновесных концентраций экситонов приводит к значениям 10^{15}—10^{16} см$^{-3}$. При таких концентрациях возможно экспериментальное наблюдение спин-резонансного поглощения.

Следует подчеркнуть, что суммарный спин электронов у диэлектрика, находящегося в основном состоянии, равен нулю. При оптических переходах суммарный спин остается равным нулю. Однако в результате поглощения экситоном кванта радиоволны суммарный спин электронов становится равным ± 1 и поэтому обратный переход из экситонного состояния в основное запрещен. Отсюда следует, что, поглотив квант радиоволны, экситоны будут обладать гораздо бо́льшим временем жизни по отношению к высвечиванию, чем обычные экситоны.

Институт физики Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Hutchison C. A., Noble G. A., Phys. Rev., 87, 1125 (1952).
2. Kip A. F., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M., Phys. Rev., 91, 1066 (1953).
3. Delbecq C. J., Smuller B., Juster P. H., Phys. Rev., 104, 599 (1956).
4. Kohn W., Luttinger I. M., Phys. Rev., 97, 883 (1955).
5. Дейген М. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 773 (1957).
6. Дейген М. Ф., Зевин В. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 86 (1958).
7. Зевин В. Я., Оптика и спектроскопия, 3, 660 (1957).
8. Пекар С. И., Исследование по электронной теории кристаллов.—ГТТИ, М.—Л., 1951.
9. Дейген М. Ф., Шульман Л. А., Оптика и спектроскопия, 3, 21 (1957).
10. Дейген М. Ф., Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 481 (1948).
11. Feher G., Phys. Rev., 103, 834 (1956).
12. Feher G., Phys. Rev., 105, 1122 (1957).
13. Дейген М. Ф., Глинчук М. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., 28, 1981 (1958).
14. Дейген М. Ф., Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 34, 684 (1958).
15. Дейген М. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 293 (1954).
16. Дейген М. Ф., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 300 (1954).
17. Дейген М. Ф., Цвирко Ю. А., Укр. фiз. ж., 1, 245 (1956).
18. Hutchison C. A., Pastor R. C., Phys. Rev., 81, 282 (1951).
19. Пикус Г. Е., Фирсов Ю. А., Ж. техн. физ., 25, 2381 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Л. КАЦ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСНЫЕ ИОНЫ С ИЗОЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

Введение

Наиболее актуальной и вместе с тем наименее изученной проблемой физики люминесценции кристаллофосфоров по-прежнему остается проблема центров свечения и механизма селективного поглощения света активирующей примесью. Одно из существующих в настоящее время предположений о природе центров поглощения и свечения в активированных кристаллах состоит в том, что таковыми являются ионы или атомы активирующей примеси, у которых электронные оболочки деформированы, а их уровни энергии смещены или даже расщеплены по сравнению с уровнями свободной примеси вследствие взаимодействия активирующей примеси с ионами решетки основного вещества. Иными словами, предполагается, что примесные полосы поглощения и излучения обусловлены электронными переходами между уровнями энергии самой активирующей примеси.

Отсюда следует, что при условии не слишком большого искажения электронной оболочки спектры поглощения, излучения и другие свойства кристаллов, содержащих примесные ионы различных тяжелых металлов, должны обнаруживать весьма большое сходство, если эти ионы имеют изоэлектронные оболочки. Установление подобного сходства послужило бы одним из подтверждений упомянутой выше гипотезы о механизме примесного поглощения и о природе центров свечения в кристаллофосфорах. Из этих соображений в нашей лаборатории предпринято детальное исследование спектров поглощения и излучения щелочно-галоидных кристаллов, активированных ионами тяжелых металлов, имеющими изоэлектронные оболочки.

Кристаллы, активированные ионами In^{+} и Sn^{2+}

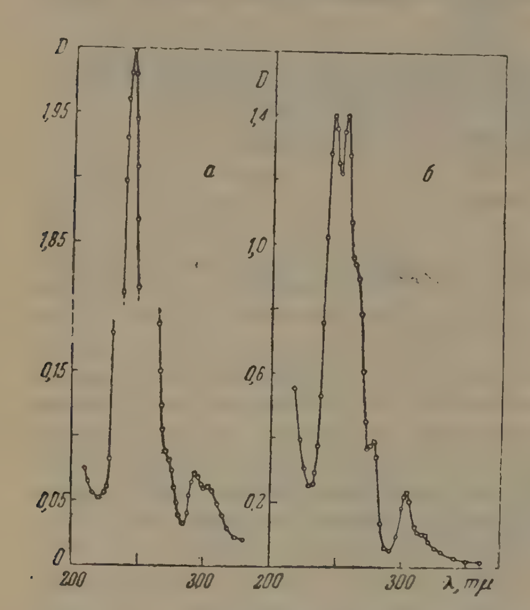
Исследованные монокристаллы были выращены из расплавов $KBr + InBr$ и $KBr + SnBr_2$ при сравнительно малых концентрациях активирующей примеси, которая внедрялась в решетку основания в виде ионов In^{+} и Sn^{2+}, имеющих изоэлектронные оболочки с идентичными конфигурациями электронов.

Спектры поглощения и излучения щелочно-галоидных кристаллов, активированных оловом, исследованы в работах [1—4]. Интерпретация указанных спектров приведена в работах автора [2—4] и следует из анализа изменений в спектрах, возникающих под действием жесткого излучения и при аддитивном окрашивании.

Спектры поглощения исследовались нами при помощи кварцевого фотоэлектрического спектрофотометра СФ-4, а спектры люминесценции — фотографическим способом на светосильных спектрографах ИСП-51 в видимой и ИСП-66 в ультрафиолетовой области. Спектрограммы фотометрировались на микрофотометре МФ-2. Для исследования спектров

возбуждения был использован монохроматор от спектрофотометра СФ-4, у которого камера с фотоэлементом была заменена камерой с фотоумножителем ФЭУ-19. Между последним и кристаллофосфором помещались специальные светофильтры, чтобы исключить попадание возбуждающего света на фотокатод фотоумножителя.

Из кривой *а* рисунка видно, что спектр поглощения монокристалла KBr — In состоит из весьма интенсивной коротковолновой полосы с максимумом при 2435А и значительно менее интенсивной длинноволновой группы полос с максимумами при 274, 293 и 303 mμ [5]. Для сравнения на этом же рисунке приводится кривая (*б*) поглощения кристаллофосфора KBr — Sn. Из сравнения кривых видно, что, за исключением структуры коротковолновой полосы кривой *б*, оба спектра являются совершенно идентичными. В спектре KBr — Sn длинноволновая группа полос также значительно менее интенсивна коротковолновой полосы и, как в случае KBr — In, имеет три максимума: при 278, 304 и 318 mμ.



Кривые спектрального распределения поглощения монокристаллов: *а* — KBr—In и *б* — KBr—Sn; по оси ординат отложены значения оптической плотности

Столь далеко идущее сходство спектров поглощения не может быть случайным и несомненно обусловлено тем, что процессы возбуждения происходят в самих ионах активатора. Таким образом, для интерпретации спектра поглощения кристалла KBr — In можно, как и в случае KBr — Sn [2—4], исходить из схемы уровней изолированных ионов In^+, имея в виду смещение этих уровней под действием поля решетки основного вещества. В соответствии с упомянутой схемой можно коротковолновую полосу приписать переходу $5s^2\,{}^1S_0 \rightarrow 5s5p\,{}^1P_1$. «Тонкая» структура этой полосы в случае KBr — Sn может возникнуть вследствие расщепления уровня $5s5p\,{}^1P_1$ вызванного внутрикристаллическим штарк-эффектом.

Отсутствие подобной структуры в спектре KBr — In легко понять, если учесть, что ион In^+ по сравнению с двухзарядным ионом Sn^{2+} слабо деформирует внутрикристаллическое поле.

Длинноволновая группа полос, как и в случае KBr — Sn, обусловлена триплетной структурой терма $5s5p\,{}^3P$ и возможностью интеркомбинационных переходов между основным уровнем $5s^2\,{}^1S_0$ и компонентами триплета $5s5p\,{}^3P_2$, $5s5p\,{}^3P_1$ и $5s5p\,{}^3P_0$. Заметим, что правило отбора и запрет для переходов ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ и ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ не выполняется абсолютно строго даже для газов [6], а в кристаллической решетке запрет может быть снят под действием внутрикристаллического поля.

После облучения фосфора рентгеновыми лучами падает поглощение в самой интенсивной коротковолновой полосе. Одновременное возрастание полос 274, 293 и 303 mμ обусловлено образованием в кристалле *V*-центров под действием рентгеновых лучей. Такое заключение подтверждается появлением в рентгенизованных фосфорах KBr — In дополнительной полосы поглощения с максимумом около 270 mμ, который в пределах ошибок измерений хорошо совпадает с максимумом *V*-полосы (267 mμ) в чистых кристаллах KBr [7].

Из анализа результатов измерений следует, что после облучения фосфора рентгеновыми лучами уменьшается концентрация ионных центров активатора. Аналогичные явления в других щелочно-галоидных фосфорах [8] обычно обусловлены захватом электронов ионными центрами активатора и образованием атомарных центров, имеющих характерные полосы поглощения. В случае KBr — In также возникает новая полоса дополнительного поглощения с максимумом при 325 mμ, однако она проявляется лишь после обесцвечивания *F*-полосы, в процессе которого происходит захват электронов ионными центрами. При этом одновременно падает также поглощение в *V*-полосе вследствие рекомбинации *V*-центров с электронами, освобожденными при оптической диссоциации *F*-центров.

Как и в случае KBr — Sn, спектр флуоресценции KBr — In состоит только из одной полосы с максимумом при 425 mμ, форма и положение которой не зависят от частоты возбуждающего света.

Кривая спектрального распределения возбуждающего действия света здесь, так же как у кристалла KBr — Sn, полностью воспроизводит кривую спектрального распределения поглощения.

Полученные данные показывают, что излучение фосфоров KBr — In и KBr — Sn происходит вследствие переходов электронов только с одного определенного уровня возбуждения на основной уровень. Из факта независимости спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света следует, что таким уровнем, с которого электроны переходят в основное состояние с излучением, должен быть самый низкий уровень возбуждения. Переход электронов на этот уровень с более высоких уровней возбуждения происходит, по-видимому, безызлучательно.

Кристаллы, активированные ионами Tl^{+} и Pb^{2+}

Ионы Tl^{+} и Pb^{2+} также имеют изоэлектронные оболочки, и активированные ими щелочно-галоидные фосфоры, особенно с таллием, были объектами многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Сопоставление имеющихся в литературе данных, полученных различными авторами, показывает, что спектры поглощения, излучения и другие свойства щелочно-галоидных фосфоров, активированных ионами Tl^{+} и Pb^{2+} также обнаруживают весьма большое сходство.

Хотя подобного вывода и не делалось, но уже из ранних измерений Гильша [9] следовало, что спектры поглощения щелочно-галоидных кристаллов с примесями таллия и свинца по числу и форме полос являются совершенно идентичными. В обоих случаях, независимо от катиона или аниона основания, спектры состоят из двух основных полос: интенсивной коротковолновой и менее интенсивной длинноволновой, максимумы которых расположены в спектральной области 2000—3000 Å, причем положение и форма этих полос совершенно одинаковы в различных щелочно-галоидных кристаллах с общим анионом, при замене которого полосы смещаются в ряду Cl^{-}, Br^{-}, J^{-} в длинноволновую область, сохраняясь неизменными по форме.

Однако сравнение спектров поглощения активированных и чистых кристаллов щелочно-галоидных соединений показывает, что упомянутое смещение не связано с каким-либо прямым участием ионов галоида в процессах поглощения. Оно обусловлено возрастающим взаимодействием иона активатора с соседними ионами галоида, радиусы и поляризуемости которых увеличиваются в ряду Cl^{-}, Br^{-}, J^{-}.

Идентичны по структуре также спектры люминесценции щелочно-галоидных кристаллов активированных таллием и свинцом. В отличие от спектров люминесценции щелочно-галоидных кристаллов с индием и оловом, содержащих только по одной полосе в видимой области, спектры щелочно-галоидных кристаллов, активированных таллием и свинцом, содержат по две полосы, одна из которых расположена в видимой, а дру-

гая в ультрафиолетовой области. Так, максимумы полос люминесценции в спектре NaCl — Pb находятся при 4530 Å и 3180 Å, а KCl — Tl — при 4750 Å и 2980 Å.

Новые исследования [10] спектров поглощения и возбуждения фосфоров NaCl — Pb показали, что длинноволновая полоса поглощения является сложной и в действительности состоит по меньшей мере из двух полос: одна в области 2600÷2950 Å с максимумом при 2730 Å, а вторая — в области 2750÷3100 Å с максимумом при 2900 Å. В фосфорах NaCl — Pb, выращенных из раствора, наблюдается еще одна полоса возбуждения при 2600 Å. Таким образом, длинноволновая полоса поглощения в спектре NaCl — Pb имеет структуру, которая возможно обусловлена триплетной структурой терма $6s6p\,{}^3P$ и интеркомбинационными переходами между основным уровнем $6s^2\,{}^1S_0$ и компонентами триплета $6s6p\,{}^3P_2$, $6s6p\,{}^3P_1$ и $6s6p\,{}^3P_0$.

В случае монокристаллов, активированных таллием, триплетная структура длинноволновой полосы поглощения пока не обнаружена.

Однако триплетная структура терма, связанного с длинноволновой полосой поглощения, проявляется в некоторых случаях весьма отчетливо в спектре излучения. Так, например, при низкой температуре ультрафиолетовая полоса свечения кристалла NaBr — Tl разрешается на три полосы [11] с максимумами при 295, 305 и 320 mμ. По расчетным данным Вильямса [12], длинноволновая полоса поглощения и ультрафиолетовая полоса свечения в таллиевых щелочно-галоидных кристаллофосфорах обусловлены переходом ${}^1S_0 \longleftrightarrow {}^3P$.

Кроме упомянутых здесь полос в спектрах излучения KCl — Tl и NaCl — Pb обнаруживается дополнительно еще по одной полосе, соответственно при 3775 Å и 3850 Å. Эти полосы весьма чувствительны к концентрации активатора и обусловлены по данным [10, 12], парными ионами активатора, спектр свечения которых изменяется вследствие взаимодействия между ними.

Заключение

Щелочно-галоидные кристаллы, активированные ионами, имеющими изоэлектронные оболочки, обнаруживают весьма большое сходство спектров поглощения, возбуждения, излучения и других свойств. Подобное сходство свидетельствует о том, что процессы поглощения и излучения в указанных кристаллах связаны с переходами электронов между уровнями ионов активатора, смещенными по сравнению с уровнями свободной примеси под действием внутрикристаллического поля.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

Цитированная литература

1. Huniger M., Rudolf J., Z. Phys., **117**, 81 (1941).
2. Андрианов А. С., Кац М. Л., Докл. АН СССР, **96**, 253 (1954).
3. Андрианов А. С., Кац М. Л., 5-е Совещание по люминесценции, стр. **67**.— Тарту, 1956.
4. Кац М. Л., Оптика и спектроскопия, **3**, 602 (1957).
5. Кац М. Л., Никольский В. К., Оптика и спектроскопия, **4**, 354 (1958).
6. Герцберг Г., Атомные спектры и строение атомов, стр. 175,— ИЗ, 1948.
7. Pick H., Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, p. 9.— London, 1951; Pick H., Pohl R. W., Z. Naturforsch., a, **6**, 360 (1951).
8. Кац М. Л., Докл. АН СССР, **85**, 539 (1952); **85**, 757 (1952); Ж. эксперим. и теор. физ., **23**, 720 (1952); Кац М. Л., Семенов Б. З., Докл. АН СССР, **106**, 415 (1956).
9. Hilsch R., Z. Phys., **44**, 860 (1927).
10. Schulman I. H., Ginther R., JOSA, **40**, 854 (1950).
11. Meyeren W., Z. Phys., **61**, 341 (1930).
12. Williams F. E., J. Chem. Phys., **19**, 457 (1951); Johnson P. D., Williams F. E., J. Chem. Phys., **20**, 124 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Ч. Б. ЛУЩИК и Н. Е. ЛУЩИК

СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ, АКТИВИРОВАННЫХ РТУТЕПОДОБНЫМИ ИОНАМИ

Спектральные характеристики свободных «ртутеподобных ионов» (Ga^+, Ge^{2+}, In^+ Sn^{2+}, Tl^+ и Pb^{2+}) хорошо изучены. Исследованы также люминесцентные характеристики щелочно-галоидных фосфоров, активированных таллием, свинцом и оловом (обзор этих работ дан в [1—3]). В последние годы одним из авторов были впервые синтезированы KCl- и KBr-фосфоры, активированные индием, галлием и германием [4—6] (см. также [7]). Это позволило произвести детальное сравнение характеристик свободных «ртутеподобных ионов» и центров люминесценции в соответствующих кристаллофосфорах [3, 8]. Для монокристаллических KCl- и KBr-фосфоров, активированных ионами Ga^+, Ge^{2+}, In^+, Sn^{2+}, Tl^+ и Pb^{2+}, были измерены спектры поглощения (*1*), возбуждения (*2*) и изучения (*3*) (рис. 1 и 2). Для некоторых из этих фосфоров К. Шварцем были определены энергии активации температурного тушения люминесценции [9]. Центры захвата и рекомбинационная люминесценция этих фосфоров изучены в работах [4, 10—13].

Электронная структура спектров поглощения (возбуждения) во всех фосфорах в основных чертах одинакова: наблюдается одна широкая (в некоторых случаях расщепленная) интенсивная полоса и группа из трех более слабых длинноволновых полос. Сравнение ряда энергетических и вероятностных закономерностей в гомологическом ряду свободных ионов активатора и в гомологическом ряду фосфоров показало [3], что (как это делалось и ранее для отдельных полос некоторых фосфоров [1, 10, 14, 15, 17]) эти полосы могут быть приписаны переходам ${}^1S_0 \longleftrightarrow {}^1P_1$ и ${}^1S_0 \rightarrow P^3{}_{0,1,2}$.

Количественное сравнение характеристик свободных ионов и центров люминесценции показывает, однако, что внутрикристаллическое поле значительно больше изменяет свойства ртутеподобных ионов, чем редкоземельных ионов (см. [18]).

Удобной характеристикой изменения энергетических расстояний между уровнями примесного иона при введении его в кристаллическую решетку может служить величина отношения энергии перехода в свободном ионе $E_г$ к энергии перехода в примесном центре кристалла $E_к$ (мы полагаем $E_к = E_m^×$ — энергии, соответствующей максимуму полосы поглощения). Принципиальный интерес представляет тот факт, что для всех изученных металлических примесей в щелочно-галоидных кристаллах «коэффициент сжатия» $\rho = E_г/E_к > 1$, т. е. поле кристаллической решетки вызывает сближение энергетических уровней катионных примесных центров. Для анионных примесных центров можно ожидать обратной закономерности: $\rho < 1$. Она действительно наблюдается для H^--центров в KCl — KH ($\rho \approx 0{,}13$). Различие в величине ρ для катионных и анионных примесей связано, вероятно, с тем, что в поле кристаллической решетки отрицательные ионы, в отличие от положительных, сжимаются [19, 20].

Взаимное расположение энергетических уровней одной электронной конфигурации $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, и $^1P_1$ при введении иона в поле решетки меняется в направлении, свидетельствующем об ослаблении (L, S)-связи полем кристалла [3].

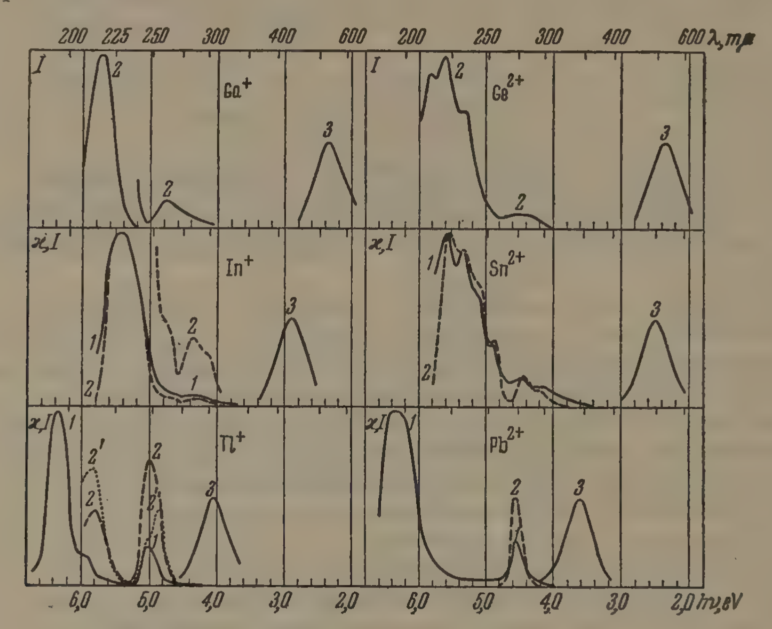


Рис. 1. Спектры поглощения (*1*), возбуждения (*2*) и излучения; (*3*) монокристаллов KCl, активированных ртутеподобными ионами 2′ — спектр возбуждения полосы сλ_{max} = 475 mμ

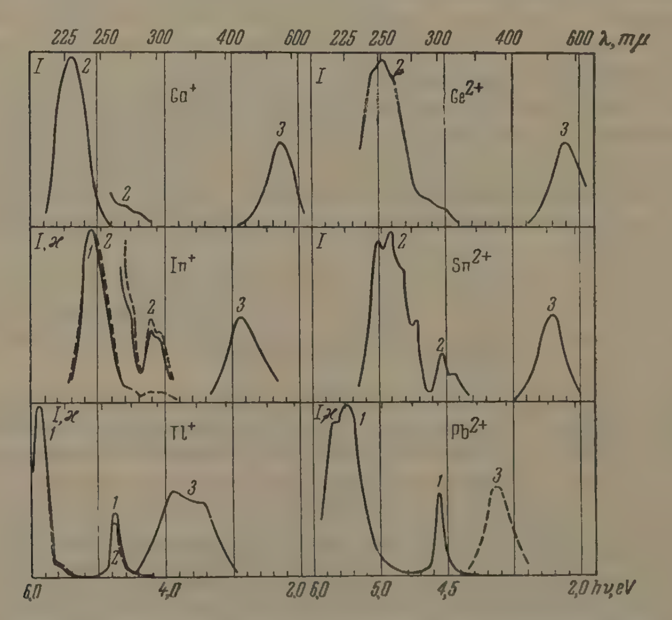


Рис. 2. Спектры поглощения (*1*), возбуждения (*2*) и измерения (*3*) монокристаллов KBr, активированных ртутеподобными ионами

Оказалось, что приближенно $\rho = 1 + aE_{\Gamma}$ [3]. Эта аппроксимационная зависимость позволяет производить некоторые важные, хотя и грубые оценки. Так, используя энергии переходов в свободных ионах и эту зависимость, удалось правильно предсказать положение основных полос

поглощения (возбуждения) в ранее не изготовлявшихся фосфорах KCl - Ga и KCl - Ge [3, 6] и положение до сих пор не исследованных полос поглощения, соответствующих переходу $n^1S_0 \rightarrow (n+1)^1P_1$ в ряде фосфоров, активированных ртутеподобными ионами [3].

Внутрикристаллическое поле вызывает расщепление уровня ртутеподобных ионов на три подуровня. Этот эффект особенно ярко выражен для фосфоров, активированных Sn^{2+} и Ge^{2+}, и соответствует полному расщеплению на $2J+1$ компоненту, которое, по Бете [21, 18], возможно в поле ромбической или более низкой симметрии. Его следует связать с локальным изменением симметрии поля микродефектами кристаллической решетки (например, пустыми узлами, дислокациями) или неполносимметричными колебаниями окружающих ионов основного вещества.

Поле кристаллической решетки лишь незначительно (менее чем в 10 раз) ослабляет запрет по ΔS и очень сильно по ΔJ. В кристаллах, активированных Ga^+, In^+ и Tl^+, вероятности вынужденных дипольных переходов ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ и ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ увеличиваются по крайней мере в миллион раз [3, 5].

Электронно-колебательная структура спектров наиболее полно и последовательно рассмотрена Пекаром и его сотрудниками [22—25] при двух основных упрощающих предположениях: о гармоничности колебаний и пренебрежимой малости эффекта изменения частот колебаний ионов после возбуждения центра*. Для примесных центров относительно больших радиусов «эффект изменения частот», по-видимому, мал ($\omega_1 = \omega_2$), в результате чего в ряде случаев (например, для F_2-центров [28]) теория Пекара хорошо согласуется с опытом. Однако, как показывают микрорасчеты [15, 29], эффективные радиусы центров люминесценции в щелочно-галоидных фосфорах, активированных ионами Tl^+ и Ag^+, малы. В этом случае можно ожидать, что «эффект изменения частоты при фотопереходе» ($\omega_1 \neq \omega_2$) может играть существенную роль. Об этом свидетельствует и ряд экспериментальных факторов [3, 8]. Здесь мы отметим только наиболее существенный из них — большое различие полуширин полос поглощения $\delta^\varkappa$ и излучения δ^I, соответствующих одному и тому же электронно-колебательному переходу ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P$ в центрах люминесценции всех исследованных в настоящей работе кристаллофосфоров (см. также [26 и 27]).

Элементарный расчет в рамках «метода потенциальных кривых» [15, 16, 30] при использовании полуклассического принципа Франка — Кондона показал, что при температурах, превышающих «характеристическую температуру центра люминесценции», $l = (\omega_1/\omega_2)^2 = (\delta^I/\delta^\varkappa)^{2/3}$ [3]. Для исследованных нами фосфоров величина l колеблется в пределах от 1,5 до 2,5, т. е. «эффект изменения частот» после фотоперехода действительно существенен, что свидетельствует о взаимодействии центра с локальными колебаниями решетки. В этом же приближении нами были обобщены соотношения Пекара и Кривоглаза [22, 23] между энергиями поглощения $E_m^\varkappa$ и излучения E_m^I, величинами $\delta^\varkappa$ и δ^I, энергией чисто электронного перехода E_e и энергией активации температурного тушения люминесценции Q:

$$E_m^\varkappa - E_m^I = \frac{1}{8kT\ln 2}\cdot\frac{l(l+1)}{2}(\delta^\varkappa)^2 = \frac{1}{8kT\ln 2}\cdot\frac{l+1}{2l^2}(\delta^I)^2; \tag{1}$$

$$Q = \frac{E_m^\varkappa - E_m^I}{l+1}\left[\frac{\left(\dfrac{E_m^\varkappa l^2 - E_m^I}{E_m^\varkappa - E_m^I}\right)^{1/2} - l}{l-1}\right]^2; \tag{2}$$

* В работах [26, 27] сделана попытка учета «частотного фактора».

$$\frac{E_e - E_m^I}{E_m^\times - E_e} = l. \qquad (3)$$

При $l = 1$ из этих выражений могут быть получены соотношения Пекара и Кривоглаза, выведенные ими более строго. В случае $l = 1$ вычисленная энергия активации температурного тушения (2) в несколько раз отличается от экспериментальной [9]. Весьма значительно и различие $(E_m^\times - E_m^I)_{\text{теор}}$ и $(E_m^\times - E_m^I)_{\text{эксп}}$. Использование $l = (\delta^I / \delta^\times)^{2/3} \neq 1$ значительно улучшает согласие теоретических и экспериментальных величин Q и $E_m^\times - E_m^I$, но не устраняет расхождения полностью [8]. Характер отклонений теоретических величин от экспериментальных, а также довольно значительное смещение максимумов полос поглощения и излучения с температурой свидетельствуют о необходимости учета ангармоничности колебаний решетки.

Благодаря большим стоксовым потерям (1—2 eV) в центрах люминесценции фосфоров, активированных ртутеподобными ионами, элементарные полосы излучения и поглощения, как и предсказывается теорией Пекара [22] и следует из модели Клика [16], имеют форму, близкую к гауссовой. Детальное исследование контура полос обнаруживает незначительную асимметрию спектров из-за изменения частот колебаний при фотовозбуждении. Зеркальная симметрия полос поглощения и излучения не соблюдается, и асимметрия полос поглощения при температурах выше характеристической, как и должно быть при $\omega_1 > \omega_2$, носит «аномальный» характер [8].

Вычисление параметров потенциальных кривых центров люминесценции по экспериментальным данным, полученным при разных температурах, показало [31,8], что l, Q и E_e зависят от температуры. Это, как и предсказывал Лэкс [30], указывает на недостаточность однокоординатного приближения при описании таких сложных систем, как центры люминесценции в кристаллофосфорах. Недостаточность модели Клика — Вильямса, учитывающей только полносимметричные колебания окружающих ионов, следует также и из ряда других экспериментальных фактов [3, 8].

Однако модель Клика — Вильямса может рассматриваться как неплохое первое приближение для описания центров люминесценции в фосфорах, активированных ртутеподобными ионами. С ее помощью удается полуколичественно исследовать ряд важнейших спектральных закономерностей (например, связь оптических и тепловых характеристик) центра люминесценции и делать полезные для экспериментаторов приближенные оценки.

С помощью этой модели недавно предсказано существование нового физического явления — «оптического тушения» в примесных центрах кристаллов — и с учетом последнего рассмотрены критерии существования люминесценции и отступления от закона Вавилова [32, 3, 33, 8].

Институт физики и астрономии
Академии наук ЭстССР

Цитированная литература

1. Шалимова К. В., Диссертация.— ФИАН СССР, М., 1953.
2. Клемент Ф. Д., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 1,3 (1955).
3. Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 6.5 (1957).
4. Лущик Н. Е., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 6, 149 (1957); Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 754 (1958).
5. Лущик Н. Е., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 119 (1958).
6. Лущик Н. Е., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 134 (1958).
7. Жванко Ю. Н., Моргенштерн З. Л., Шамовский Л. М., Оптика и спектроскопия, 2, 821 (1957).

8. Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Шварц К. К., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 8, 3 (1958).
9. Шварц К. К., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 153 (1958).
10. Лущик Ч. Б., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 3 (1955).
11. Лущик Ч. Б., Волин В. И., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 311 (1958);
12. Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Лийдья Г. Г., Тейсс Л. А., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 6, 63 (1957).
13. Лущик Ч. Б., Лийдья Г. Г., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 193 (1958).
14. Seitz F., J. Chem. Phys., **1**, 150 (1938).
15. Williams F., J. Chem. Phys., **19**, 457 (1951); J. Phys. Chem., **57**, 780 (1953).
16. Klick C., Phys. Rev., 85, 154 (1952); Klick C., Schulman J., JOSA, **42**, 910 (1952).
17. Yuster P., Delbecq C., J. Chem. Phys., **21**, 892 (1953).
18. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель.— ГИТТЛ, 1953.
19. Петрашень М. И., Иванова А. В., Вольф Г., Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 29 (1956).
20. Кристофель Н. Н., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 85 (1958).
21. Bethe H., Ann. Phys., **3**, 133 (1929).
22. Пекар С. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **22**, 641 (1952); Успехи физ. наук, **50**, 197 (1953); Изв. АН СССР. Сер. физ., **18**, 712 (1954).
23. Кривоглаз М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., **25**, 191 (1953).
24. Кривоглаз М. А., Пекар С. И., Тр. Ин-та физ. АН УССР, № 4, 37 (1953).
25. Кривоглаз М. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 54 (1956).
26. Kubo R., Phys. Rev., 86, 929 (1952); Kubo R., Toyozawa V., Progr. Theor. Phys., **13**, 160 (1955).
27. Лубченко А. Ф., Оптика и спектроскопия, **2**, 195 (1957).
28. Тищенко Г. А., Феофилов П. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 482 (1956).
29. Потехина Н. Д., Оптика и спектроскопия, **2**, 388 (1957).
30. Lax M., J. Chem. Phys., **20**, 1752 (1952).
31. Patterson D., Klick C., Phys. Rev., **105**, 401 (1957).
32. Klick C., Dexter D., Russel G., Phys. Rev., **100**, 603 (1955).
33. Ребане К. К., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, № 7, 62 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Э. ГРИЙО и М. БАНСИ-ГРИЙО

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЧИСТОГО СЕРНИСТОГО КАДМИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Из работ Юлеса [1], Рандалла [2] и Крегера [3], выполненных около двадцати лет назад, известно, что в очень чистом сернистом кадмии, охлажденном до температуры жидкого воздуха, можно наблюдать яркую зеленую фотолюминесценцию в области 5000÷5400 А. Замечательно то, что в этой полосе находится несколько равноотстоящих друг от друга максимумов, которые выделяются тем резче, чем ниже температура. Происхождение и природа этой флуоресценции вблизи края основного поглощения, представляющие большое значение для теории, не могут быть объяснены наличием примесей и требуют специального рассмотрения.

По этому вопросу имеются две противоположные точки зрения. Согласно одной из них, зеленая флуоресценция у края поглощения связана с рекомбинацией электронов и дырок, происходящей в некоторой нелокализуемой точке кристаллической решетки. Отсюда возникло название «эмиссия решетки». Наличие зеленой флуоресценции чистого сернистого кадмия при очень низких температурах свидетельствует о том, что запрет прямых оптических переходов из зоны проводимости в валентную зону не имеет абсолютного характера. По-видимому, это запрет первого порядка, и при отсутствии люминесцентных центров, обусловленных примесями, вероятность перехода из зоны проводимости в валентную зону не равна нулю в строгом смысле этого слова. Наличие нескольких равноотстоящих максимумов в этом случае объяснялось бы колебаниями решетки.

Три года назад Крегер и Майер [4] указали, что зеленая флуоресценция очень чистого сернистого кадмия при низких температурах является свойством ненарушенной решетки. Однако теоретическое рассмотрение, предполагающее участие в оптическом переходе фотона, экситона и фонона, показало, что момент фотона значительно меньше, чем у двух других квазичастиц.

Некоторые другие факты, наблюденные Кликом [5], заставляют думать, что зеленую люминесценцию можно приписать не переходя из зоны в зону, а экситонным переходам. Клик, однако, не придерживался этого мнения [5]. В статье, опубликованной в 1953 г., он настаивал на том, что сделать окончательный выбор между нелокализуемым и локализуемым механизмами в решетке невозможно. Он считал более вероятной другую гипотезу, аргументируя это рядом положений, особенно ссылаясь на наблюденную Плайлером полосу поглощения в инфракрасной области спектра около 34 μ. Так как для решения этого очень важного вопроса не было определенных данных, мы в 1955 г. пришли к заключению о необходимости более глубокого рассмотрения этой проблемы с других позиций.

Если, как предусматривает первая гипотеза, зеленая флуоресценция очень чистого сернистого кадмия при низких температурах в большой мере обусловлена механизмом, нелокализуемым в кристаллической решетке, то она должна зависеть только от свойств этой решетки. Во всех рассматриваемых случаях речь идет о решетке гексагонального типа; параметры этой решетки могут изменяться в зависимости от некоторых физических факторов (температуры, давления); однако свойства решетки

не должны зависеть от способа изготовления кристалла. Независимо от того, как изготовлен кристалл, при очень низких температурах должна наблюдаться зеленая флуоресценция. Наоборот, если бы эмиссия возникала в результате локализуемого в решетке механизма, связанного с некоторыми дефектами, играющими при низких температурах роль центров люминесценции, то можно было бы наблюдать изменения зеленой флуоресценции в зависимости от способа приготовления кристаллов, поскольку при этом может существенно меняться концентрация и даже природа дефектов решетки.

Эти простые соображения оказались весьма плодотворными. Они дали нам возможность показать, что зеленая флуоресценция сернистого кадмия при очень низких температурах должна быть отнесена за счет центров люминесценции, расположенных в решетке кристалла. Более того, в одном из частных случаев приготовления кристаллов, когда зеленая флуоресценция была незначительной, нам удалось наблюдать интенсивную голубую эмиссию, состоящую из линий, образующих квазиводородоподобную серию.

До сих пор эмиссия у края полосы поглощения сернистого кадмия изучалась на поликристаллических образцах, а в последние годы также в монокристаллах, приготовленных синтезом из газообразной фазы. В настоящей работе опыты проводились с шестью видами образцов очень чистого сернистого кадмия, приготовленного различными способами.

Во всех этих образцах флуоресценция в видимой и инфракрасной областях спектра при обычных температурах полностью отсутствовала. Включение ничтожных следов серебра вызывало яркую красную флуоресценцию, независимо от того, имели мы дело с поликристаллическим порошком [6], или же с монокристаллами [7]. Введение ничтожных следов меди вызывало инфракрасную люминесценцию [8]. Следовательно, отсутствие люминесценции в рассмотренных нами образцах доказывает их высокую чистоту в отношении примесных центров, вызывающих люминесценцию или ее тушение.

Образец № 1 представлял собой порошкообразный поликристаллический сернистый кадмий, приготовленный из дисульфида кадмия. Это вещество получается путем длительного выпаривания смеси сильно концентрированного раствора Cd^{2+} и $S_2O_3^{2-}$. Отожженный при температуре выше 500° дисульфид превращается в хорошо закристаллизованный сернистый кадмий, не содержащий избытка серы.

Такая очистка формирующейся кристаллической решетки серой имеет то преимущество, что при этом почти полностью удаляются следы кислорода, столь сильно влияющие на люминесценцию [9].

Полученное вещество, прокаленное в атмосфере азота при 1000° С, начинало люминесцировать только при охлаждении до температуры ниже 90° К. При этом можно было наблюдать уже известную яркую зеленую флуоресценцию. Положение полосы в спектре и разрешение ее структуры зависят от температуры. На рис. 1 пунктиром показано спектральное распределение флуоресценции этого вещества при 20° К. В соответствии с данными других авторов она простирается от 5100 до 5600 Å и обладает четырьмя явно выраженными максимумами, находящимися на расстоянии 300 ± 10 см$^{-1}$ один от другого. При этом не наблюдается ни голубой люминесценции (между краем поглощения и зеленой полосой), ни излучения за пределами 5600 Å.

Образец № 2 представлял собой также кристаллический порошок сернистого кадмия, полученный из того же исходного материала, что и предыдущий. Прокаливание порошка, к которому было добавлено 2% чистого NaCl, производилось при температуре 1000° в атмосфере азота. Флуоресценция при низкой температуре оказалась более сложной: к зеленой полосе добавилась голубая. При 20° К зеленая полоса была очень яркой (рис. 1, сплошная кривая) и имела ту же структуру, хотя и менее

резко выраженную, чем у первого образца. Отдельные максимумы структуры точно совпадали с максимумами, наблюдаемыми у первого образца. Менее яркая голубая полоса не имела структуры и обладала только одним максимумом, расположенным вблизи 4900 Å (20 340 см$^{-1}$). Так как единственным отличием в приготовлении второго образца было добавление хлористого натрия, то естественно допустить, что добавочная голубая полоса связана с влиянием «плавня». Вопрос о том, идет ли здесь речь о поверхностном явлении, или о внутреннем изменении решетки, пока остался не выясненным.

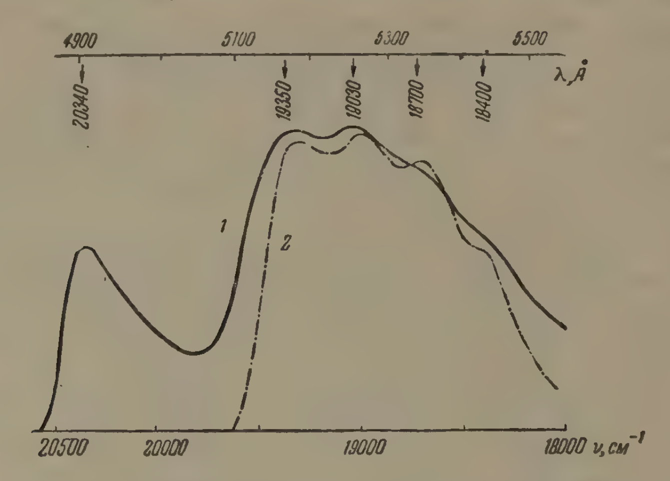


Рис. 1. Флуоресценция чистого CdS при 20° K: *1* — мелкокристаллический порошок, прокаленный при 1000 °C, с 2% NaCl; *2* — мелкокристаллический порошок, прокаленный при 1000° C, без «плавня»

Мы изучали также сернистый кадмий, приготовленный синтезом в газовой фазе при действии сероводорода на пары кадмия при температуре свыше 850°. Метод, который мы предложили в 1952 г., был несколько отличен от метода Фрерихса [10, 11]. Наша установка более проста и не требует захвата паров кадмия инертным газом [7]. Метод заключается в следующем: поток сероводорода пропускается в кварцевую трубку, в которой помещена вторая меньшая трубка, запаянная с одной стороны и частично прикрытая с другой концом кварцевой пробирки. Маленькая трубка содержала чистый кадмий, находившийся в лодочке. Нагретые до 850° пары кадмия заполняют маленькую трубку и встречают сероводород, который постепенно проникает в нее. Как и в методе Фрерихса, у открытого конца трубки получаются красивые призматические монокристаллические иглы, а также прозрачные штрихованные пластинки (образец № 3). Кроме того, на внутренней части маленькой трубки образуется матовая поликристаллическая пленка. Можно было думать, что эта поликристаллическая пленка будет обладать иными свойствами, чем иглы или пластинки, поскольку она является одновременным результатом как синтеза газовой фазы, так и сублимации. Поликристаллическую пленку мы будем называть образцом № 4.

У образца № 3 (монокристаллические иглы и пластинки) мы обнаружили спектр флуоресценции, сходный со спектром образцов № 1. Спектр излучения при 20° K представлен на рис. 2 сплошной кривой. Максимумы спектра совпадают с максимумами свечения микрокристаллического порошка (штрих-пунктир); однако в этом случае структура полосы была выявлена лучше и легко обнаруживались пять полос вместо трех.

Зеленая флуоресценция при температуре 20° K у образца № 4 (рис. 2, пунктирная кривая) очень ярка; как и образец № 3, образец № 4 не

дает синей полосы. Хотя в общих чертах это излучение сходно с излучением образцов № 1 и № 3, в деталях имеются отличия. Полоса излучения образца № 4 распространяется несколько дальше в длинноволновую область спектра, и на ней очень четко видно шесть максимумов. Кроме того, наблюдаются различия в относительной яркости этих максимумов.

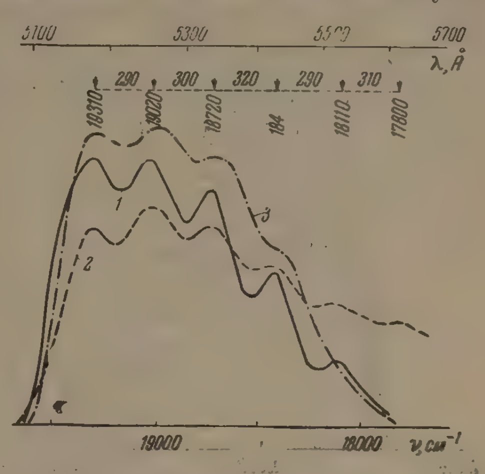


Рис. 2. Флуоресценция чистого CdS при 20°K: *1* — монокристалл и *2* — пленка, полученные синтезом в газовой фазе, *3* — микрокристаллический порошок, прокаленный при 1000° С, без «плавня»

Образец № 5 — большой монокристалл, приготовленный сублимацией при невысокой температуре с помощью метода, опубликованного нами ранее [12]. Кварцевая трубка большого диаметра (или трубка из окиси алюминия или окиси титана) нагревалась до 1000°. Внутри находилась трубочка меньшего диаметра с плоским дном, в которую вводился сернистый кадмий в виде микрокристаллического порошка. Трубочка неплотно прикрывалась кварцевой пробиркой. Медленный поток газа (водорода, сероводорода или азота, очищенных, насколько возможно, от кислорода) через бо́льшую трубку охлаждал конец маленькой трубки и поддерживал температуру ее плоского дна на несколько градусов ниже температуры порошкообразного сернистого кадмия. На плоском дне образовывались плотные пластинки, состоявшие из монокристаллов, которые оказывались тем крупнее, чем выше начальная температура сублимации. Таким образом удавалось получать кристаллы с поверхностью в 1 см² и толщиной около 5 мм. Получаемые кристаллы имеют структуру гринокита (гексагональная система).

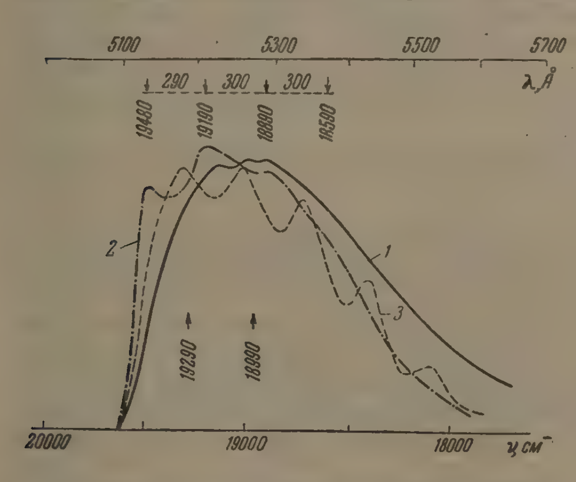


Рис. 3. Флуоресценция чистого CdS при 20° К: *1* — монокристалл, полученный сублимацией при 115° С; недавно приготовленный образец; время экспозиции 10 мин; *2* — тот же кристалл после 6 месяцев старения; время экспозиции 3 часа; *3* — монокристалл, полученный синтезом из газовой фазы; время экспозиции 12 мин

При изучении зеленой флуоресценции этих кристаллов при низкой температуре на сравнительно недавно приготовленном образце обнаруживается следующее: яркость свечения примерно такая же, как у кристаллов, полученных синтезом в газовой фазе; спектральное распределение при температуре 20° К (рис. 3, сплошная линия) показывает, однако, менее выраженную структуру, чем у других образцов. Некоторые максимумы совпадают с максимумами других образцов; кроме того, имеются новые максимумы, отстоящие друг от друга на 300 см⁻¹ и располагающиеся между прежними максимумами. Тот же самый кристалл, взятый спустя 6 месяцев, дал более слабую флуоресценцию: выход люминесцен-

ции сделался в 20 раз меньше. Кривая спектрального распределения подверглась более глубокому изменению: осталась только серия максимумов (впрочем, лучше выраженных), которые не совпадают с максимумами предыдущих образцов (рис. 3, штрих-пунктирная кривая). Расстояние между этими максимумами по-прежнему около 300 $см^{-1}$. Новые максимумы второй серии выражены очень отчетливо со стороны коротких длин волн.

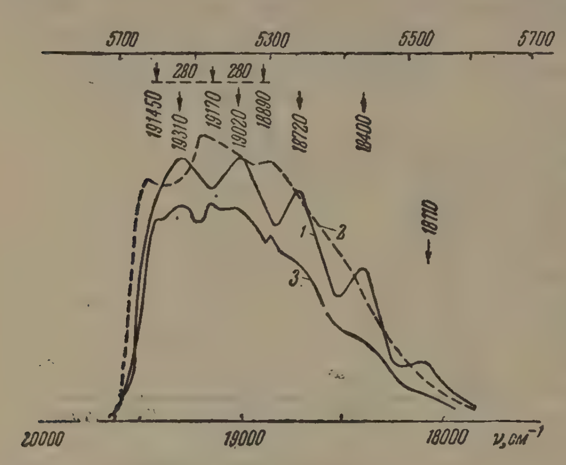


Рис. 4. Флуоресценция чистого CdS при 20° K: *1* — монокристалл, полученный синтезом из газовой фазы; время экспозиции 12 мин; *2* — монокристалл, полученный сублимацией при 1150° C; после 6 месяцев старения; время экспозиции 3 час; *3* — сложный спектр кристалла, полученного синтезом из газовой фазы; видны максимумы первой и второй серий

Эта новая серия максимумов, располагающихся между максимумами первой серии, проявляется иногда также в кристаллах, приготовленных синтезом из газовой фазы. Это отмечает и Фурлонг [13]. На рис. 4 представлена сложная кривая спектрального распределения флуоресценции такого образца. Там же для сравнения даны кривые с максимумами первой и второй серии. Можно видеть что максимумы обеих серий достаточно хорошо воспроизводятся на сложной кривой.

Как видим, изучение при очень низких температурах зеленой флуоресценции пяти первых образцов очень чистого сульфида кадмия, приготовленных различными способами, позволяет ответить на вопрос о локализуемом или нелокализуемом в решетке механизме зеленой флуоресценции. В зависимости от способа приготовления, а также от старения кристалла наблюдаются очень существенные изменения следующих особенностей этой флуоресценции:

1) характер разрешения максимумов структуры полосы, их число и относительная интенсивность,

2) выход люминесценции,

3) положение максимумов структур, которые можно представить в виде двух серий. Эти серии можно наблюдать и раздельно; в некоторых кристаллах они обе сосуществуют.

Эти изменения могут быть объяснены только предположением о локализации эмиссии зеленой флуоресценции на определенных люминесцирующих центрах, образуемых отдельными дефектами решетки.

Как уже указывалось некоторыми авторами, расстояние между максимумами в 300 $см^{-1}$ (в обеих сериях) может быть связано с колебаниями решетки.

Существование двух серий максимумов (рис. 5), в каждой из которых расстояние между максимумами составляет около 300 $см^{-1}$, приводит к предположению о существовании двух сортов люминесцирующих центров, а следовательно, к предположению о существовании двух сортов дефектов решетки, связанных с колебанием кристаллической решетки. Энергетические уровни этих дефектов выступают над верхним краем валентной полосы только при температуре ниже 100° K.

Можно предположить, что эти два типа дефектов решетки представляют собой вакансии кадмия или серы. Образование двух сортов вакансий должно привести к появлению двух серий максимумов в спектре люминесценции этих кристаллов. Преобладание одного дефекта над другим,

в зависимости от способа химического приготовления, приводит к преобладанию одной серии максимумов на другой. Если это так, то равновесная диссоциация паров сульфида кадмия на его составляющие:

$$CdS \rightleftarrows Cd + S,$$

должна привести во время роста кристалла, при сублимации паров при 1250°C, к образованию в кристалле приблизительно одинакового числа вакансий обоих сортов. Однако вследствие старения кристалла уже при обыкновенной температуре эти вакансии могут медленно заполняться, компенсируясь вследствие диффузии. Это объясняет постепенное уменьшение выхода люминесценции, ее малую остаточную величину и наблюдение в конце только одной серии максимумов, которая соответствует тому сорту вакансий, число которых несколько преобладало.

Рис. 5. Сравнение спектров флуоресценции кристаллов чистого CdS при 20°K, полученных при различных условиях: *A* — образцы № 3 (*1* и *2* — два разных кристалла, приготовленных одновременно); *B* — образец № 4; *C* — образец № 5 (*1* — сразу после приготовления, *2* — после 6 месяцев старения); *D* — образец № 1; *E* — образец № 2; *F* — образец № 6

Эти соображения привели нас к заключению, что диссоциация паров CdS должна быть тем меньше, чем ниже температура. Следовательно, если рост кристалла при сублимации происходит при возможно более низкой температуре, то концентрация двух сортов вакансий должна стать очень малой.

Исходя из этих соображений, мы приготовили монокристалл CdS при большом градиенте температуры. Пары CdS от порошка, помещенного в трубку с небольшим отверстием, нагреваемую до 1250°C, медленно увлекались струей чистого азота в более холодную область печи, где и происходил рост кристалла при 700°C. Таким способом были получены маленькие призматические монокристаллы длиною 1 — 2 мм (образцы № 6).

Как и другие образцы, образец № 6 не давал заметной флуоресценции при комнатной температуре. Однако в противоположность пяти первым образцам он не давал зеленой флуоресценции и после охлаждения до 77° K, лишь при значительно большем охлаждении (20° K) эти кристаллы начинали флуоресцировать. Однако в этом случае [14] излучение сильно отличается от наблюдаемого у пяти первых образцов. Полоса зеленой люминесценции появляется, но она очень слаба. Напротив, наблюдается интенсивная голубая люминесценция, состоящая из линий, из которых семь очень отчетливы.

На микрофотограмме (рис. 6) видно, что характер этой люминесценции отличается от предыдущих. Вместо равноотстоящих полос наблюдается спектр с резкими максимумами, подобный атомному спектру. Со стороны больших длин волн наблюдается зеленая люминесценция с четырьмя эквидистантными максимумами, принадлежащими двум уже известным сериям. Однако люминесценция значительно менее интенсивна, чем линия голубой части спектра.

Оставляя пока в стороне линию 1972 см$^{-1}$ и две другие соседние, менее отчетливые линии, которые, как мы увидим ниже, связаны с нею, мы можем установить, что шесть остальных линий образуют серию, сходящуюся к границе поглощения, расположенной вблизи 20 700 см$^{-1}$.

Хотя использованный спектрограф не обладал большой разрешающей силой, все же эти линии настолько тонки, что их частоту можно было промерить с точностью до 1 см⁻¹. Частота этих шести линий довольно хорошо удовлетворяет квазиводородоподобной зависимости

$$\Delta\nu_n = A - \frac{B}{n^2},$$

где $A = 20\,700$ см$^{-1}$ (граница поглощения в CdS при 20°K), $B = 6500$ см$^{-1}$ и n принимает значения от 3 до 8. Вследствие некоторой неточности в определении констант A и B величины, вычисленные по этой формуле, несколько отличаются от измеренных (см. рис. 6).

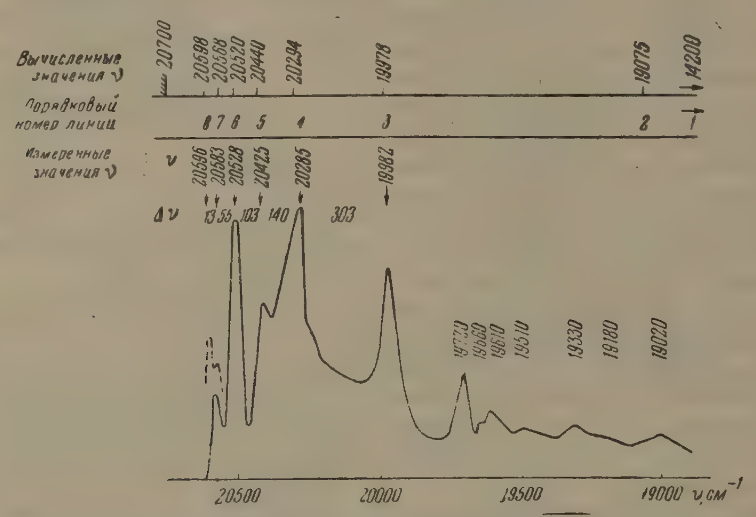


Рис. 6. Флуоресценция чистого монокристалла CdS при 20° K, полученного сублимацией при большом градиенте температуры

Гипотеза экситонного механизма, отброшенная при рассмотрении зеленой люминесценции, может быть привлечена для объяснения этой голубой линейчатой люминесценции.

Однако эта гипотеза должна быть обсуждена со всей возможной осмотрительностью. До настоящего времени объем экспериментальных и теоретических знаний, касающихся экситона, еще очень ограничен.

По нашему мнению, к этой гипотезе можно обращаться только в том случае, если наблюдаемые спектры состоят из тонких линий, большинство которых составляет в первом приближении квазиводородоподобную серию.

Совпадение некоторых из линий флуоресценции с линиями поглощения может дать некоторое дополнительное подтверждение гипотезы.

В случае чистого сульфида кадмия мы видели, что эквидистантные полосы зеленой флуоресценции не могут быть приписаны экситону, как об этом думали ранее. Кроме того, нельзя представлять в качестве неопровержимого доказательства экситона также и существование в спектре флуоресценции нескольких широких полос, расстояние между которыми увеличивается при переходе к большим длинам волн.

Для порошкообразного CdS, прокаленного с NaCl, мы наблюдали голубую полосу одновременно с более интенсивной и сложной по структуре зеленой полосой; если образец содержит следы серебра, то, кроме этих двух полос, наблюдается еще красная полоса (с максимумом 6500 Å при 20°K); следы меди вызывают полосу, распространяющуюся в инфракрасную область спектра (с максимумом около 7200 Å при 20°K). Итак, существование линий в спектре поглощения или флуоресценции не является достаточным доказательством экситонного механизма. Они могут быть вызваны другими явлениями. Крегер, Клик и другие авторы наб-

людали в CdS при низких температурах одновременно голубые линии и интенсивную зеленую эмиссию. Фурлонг и Равильюс [15] показали, что некоторые из голубых линий бесспорно вызваны поверхностными явлениями, связанными с адсорбцией газов.

Особая флуоресценция нашего образца № 6, приготовленного специально сублимацией при большом градиенте температуры, дает гораздо больше аргументов в пользу экситона. Напомним, что она наблюдается только в кристаллах, для которых обычная зеленая флуоресценция отсутствует или незначительна. Более того, здесь мы имеем дело с набором линий, из которых шесть образуют в хорошем приближении квазиводородоподобную серию. Наконец, укажем на факт, что три линии с меньшими длинами волн, соответствующие уровням 8, 7 и 6, совпадают с хорошей точностью с наиболее интенсивными линиями поглощения, наблюдавшимися при 4°К в сульфиде кадмия Гроссом и Якобсон [16], тогда как четвертая ($n = 5$) слегка отличается от последней обнаруженной этими авторами линии поглощения.

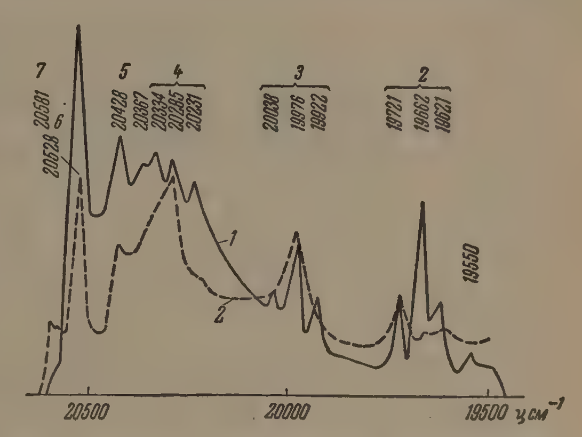


Рис. 7. Флуоресценция чистого монокристалла CdS, полученного сублимацией при большом градиенте температуры: *1* — при 4° К, *2* — при 20° К

Разумеется, спектр поглощения, наблюдавшийся Гроссом и Якобсон, более сложен. Он содержит также и другие линии, главным образом пять линий, сосредоточенных около 4867 Å. Эта сложность появляется, возможно, вследствие очень низкой температуры: действительно, как мы увидим, при 4° К спектр флуоресценции также становится сложнее. Гросс наблюдал далее, что относительные интенсивности различных линий поглощения могут изменяться от образца к образцу, причем часть из них, в особенности те, которые группируются около 4867 Å, могут даже совсем исчезнуть. Наиболее замечательным кажется то, что, несмотря на такие вариации, линии 4853, 4858 и 4870 Å, которые как раз принадлежат высшим уровням, наблюдаемым в флуоресценции, всегда присутствуют во всех спектрах поглощения.

Как уже сказано выше, мы наблюдали более сложный спектр флуоресценции при охлаждении нашего образца № 6 до температуры жидкого гелия [17]. Все тонкие линии, наблюдаемые уже при 20° К, обнаруживаются здесь в точности с теми же длинами волн. Однако их относительная интенсивность изменяется, причем линии, соответствующие уровням 8 и 7, становятся значительно менее интенсивными. Кроме того, появляются новые линии тонкой структуры (рис. 7). Линии, соответствующие $n = 3$ и $n = 4$, образуют теперь триплет, тогда как линия $n = 5$ образует дублет. Расстояния между компонентами тонкой структуры равны везде около 50 см$^{-1}$.

Три линии с частотами 19 720, 19 660 и 19 610 см$^{-1}$, наблюдаемые при 20° К, также появляются и даже более отчетливо, в виде триплета, с расстояниями между компонентами 50 см$^{-1}$, причем центральная линия теперь наиболее интенсивна. Нам представляется, что эти три линии, которые мы временно ставим в стороне, могут быть обязаны тому же механизму и принадлежать той же системе, что и другие. Они могут представлять уровень $n = 2$, отступающий от водородоподобности. С теоретической точки зрения такое поведение нижних уровней вполне допустимо.

Отметим в заключение, что экситон, который до сих пор был с определенностью установлен экспериментально только в поглощении света, по-видимому, также может проявляться в флуоресценции.

Однако для этих двух проявлений экситона требуются весьма различные условия. «Рождение» экситона вследствие поглощения света в некоторой точке кристаллической решетки несколько зависит от дефектов последней. Если примеси не маскируют край основного поглощения, то для появления спектра поглощения экситона достаточно, чтобы кристаллы были тонкими.

Наоборот, аннигиляция экситона с испусканием флуоресценции представляет собой более исключительное явление. В CdS флуоресценция наблюдается только в тех кристаллах, в которых концентрация дефектов решетки исключительно мала.

Цитированная литература

1. Ewles J., Proc. Roy. Soc. A., **167**, 34 (1938).
2. Randall J. T., Trans. Faraday Soc., **33**, 1 (1939).
3. Kröger F. A., Physica, **7**, 1 (1940).
4. Kröger F. A., Meyer H. T. G., Physica, **20**, 1149 (1954).
5. Klick C. C., J. Opt. Soc. America, **41**, 816 (1951); Phys. Rev., **89**, 274 (1953).
6. Grillot E., Compt. rend. Acad. sci., **230**, 1159 (1950); J. chim. phys. **48**, 115 (1951).
7. Grillot E., Compt. rend. Acad. sci, **230**, 1280 (1950).
8. Grillot E., Guintini P., Compt. rend. Acad. sci., **236**, 802 (1953); **239**, 418 (1954); Grillot E., J. phys. et radium, **17**, 624 (1956).
9. Grillot E., Compt. rend. Acad. sci., **230**, 543 (1950); Bull. Soc. chim. France, **19**, 39 (1951).
10. Lorenz R., Berichte, **24**, 1501 (1891).
11. Frerichs R., Naturwiss., **33**, 281 (1946); Phys. Rev., **72**, 594 (1947).
12. Grillot E., Compt. rend. Acad. sci., **242**, 779 (1956); J. Phys. et radium, **17**, 795 (1956).
13. Furlong R. L., Phys. Rev., **95**, 1086 (1954).
14. Grillot E., Bancie-Grillot M., Pesteil P., Zmerli A., Compt. rend. Acad. sci., **242**, 1794 (1956).
15. Furlong R. L., Ravilious C. F., Phys. Rev., **98**, 954 (1955).
16. Гросс Е. Ф., Якобсон М. А., Докл. АН СССР, **102**, 485 (1955).
17. Grillot E., J. Phys. et radium, **17**, 822 (1956).

Материалы VI Совещания по люминесценции (Молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ)

(Ленинград, 17—23 февраля 1958 г.)

В данном номере начинается публикация материалов VI Совещания по люминесценции (молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ), состоявшегося в Ленинграде с 17 по 23 февраля 1958 г.

В этом и одном из последующих номеров (№ 1, 1959 г.) будут напечатаны доклады по молекулярной люминесценции.

Доклады по люминесцентному анализу будут опубликованы Академией наук БССР отдельным изданием.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Н. ТЕРЕНИН

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Сегодня мы приступаем к работе VI Совещания по люминесценции. Роль таких периодических совещаний, предназначенных для взаимного ознакомления с ведущимися у нас в стране работами, огромна.

Первое и второе совещания по люминесценции состоялись в Москве в 1944 и 1948 гг. под председательством С. И. Вавилова. Третье совещание в 1951 г. в Москве было посвящено его памяти. На этих трех совещаниях рассматривался весьма обширный круг вопросов люминесценции, начиная с люминесценции паров, растворов, кристаллов и кончая практическими вопросами синтеза светосоставов и люминесцентного анализа в широком смысле.

Ввиду непрерывно возрастающего объема работ по люминесценции в стране, Комиссия по люминесценции АН СССР приняла решение провести тематическое разделение совещаний и чередование совещаний по молекулярной люминесценции с совещаниями по кристаллолюминофорам.

Таким образом, IV Совещание в Минске в 1955 г. было посвящено только молекулярной люминесценции, а V Совещание в 1956 г. в Тарту — кристаллолюминофорам и смежным вопросам физики полупроводников.

Настоящее, VI Совещание по люминесценции, созываемое впервые в Ленинграде, ограничило свою повестку вопросами молекулярной люминесценции и люминесцентного анализа, сильно развившегося за последнее время, в особенности в биологии, медицине и других областях.

Несмотря на то, что состоявшееся в декабре 1957 г. Совещание по спектроскопии включило в свою повестку также и отдельные доклады по люминесценции, число докладов, представленных на настоящее совещание, достигло рекордной цифры — 117.

Столь большое число докладов свидетельствует о том размахе, который приобрели исследования по люминесценции и ее применению в СССР.

Прежде чем приступить к нашим занятиям, я хочу вызвать в вашей памяти образ того, кто внес огромный, определяющий вклад в развитие отечественной теоретической и практической люминесценции, образ Сергея Ивановича Вавилова — выдающегося ученого и общественного деятеля, создателя советской школы люминесценции. Прошу почтить его память вставанием.

По поручению Оргкомитета объявляю VI Совещание по люминесценции, организованное Физическим институтом АН СССР, Государственным оптическим институтом им. С. И. Вавилова и Академией наук Белорусской ССР, открытым.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. И. СТЕПАНОВ

СВЯЗЬ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В [1] показано, что контур полосы флуоресценции сложных молекул $W_\nu^{\text{люм}}$ связан с контуром длинноволновой полосы поглощения $\mathfrak{A}_\nu$ простым соотношением:

$$W_\nu^{\text{люм}} = DW_\nu^{\text{тепл. исп}} = d\mathfrak{A}_\nu \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \approx d\mathfrak{A}_\nu \nu^3 e^{-h\nu/kT}. \quad (1)$$

Множители пропорциональности D и d зависят только от температур и условий возбуждения. Соотношение (1) справедливо для растворов всех сложных молекул (и ряда других конденсированных систем) при выполнении определенных условий и носит универсальный характер. Основное условие, необходимое для выполнения (1),— установление равновесного распределения по колебательным уровням возбужденной молекулы задолго до акта испускания. Кроме того, предполагается, что можно не учитывать переходы между колебательными уровнями основного электронного состояния. Применительно к растворам эти предположения общеприняты и неоднократно использовались для объяснения экспериментальных фактов.

Вывод соотношения (1) очень прост и его целесообразно повторить. В предыдущих выводах мы допускали для наглядности, что полную энергию молекулы можно разбить на две части: колебательную и электронную. Однако окончательные результаты не связаны с этим частным предположением и полностью справедливы даже при сильном взаимодействии движения электронов и колебаний ядер. В данном выводе предположение о разделении переменных движения ядер и электронов отсутствует*.

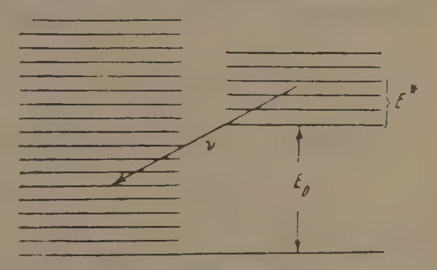


Рис. 1. Схема рассматриваемых уровней энергии

В левой части рис. 1 изображены подуровни основного состояния, в правой части — подуровни возбужденного состояния. Существование возбужденного состояния доказывается самим фактом люминесценции. При бесконечно сильном возаимодействии электронов и ядер возбужденное состояние отсутствует, отсутствует и люминесценция. Испускание света возникает в результате переходов с различных подуровней возбужденного состояния на различные подуровни основного состояния.

Мощность любого испускания (равновесного и неравновесного) оп-

* На Совещании в докладе, положенном в основу настоящей статьи, понятия электронной и колебательной энергии были использованы. Однако и в нем, и, особенно, в заключительном слове, в связи с возникшей дискуссией, неоднократно подчеркивалась справедливость соотношения (1) независимо от степени взаимодействия движения ядер и электронов.

ределяется в самом общем виде формулой [2]:

$$W_\nu = h\nu \int n^*(E^*) A(E^*, \nu)\, dE^*. \tag{2}$$

Здесь $n^*(E^*)$ — число возбужденных молекул, приходящихся на единичный интервал подуровней, $A(E^*, \nu)$ — вероятность самопроизвольного перехода с подуровня E^* возбужденного состояния в нижнее состояние с испусканием частоты ν. Вынужденное испускание в видимой области спектра чрезвычайно мало и поэтому не учитывается. Интегрирование осуществляется от нижней границы возбужденного состояния E_0 по всем его подуровням*.

Если в системе имеется полное термодинамическое равновесие, то

$$n^*(E^*) = C(T)\, n g^*(E^*)\, e^{-\frac{E_0+E^*}{kT}}. \tag{3}$$

Здесь n — общее число молекул, $g^*(E^*)$ — статистический вес подуровней возбужденного состояния. Подставляя (3) в (2), получим значение мощности теплового испускания:

$$W_\nu^{\text{тепл. исп}} = h\nu C(T)\, n e^{-E_0/kT} \int g^*(E^*) A(E^*, \nu)\, e^{-E^*/kT} dE^*. \tag{4}$$

Согласно исходному предположению, распределение молекул по подуровням возбужденного состояния при люминесценции описывается формулой

$$n^*(E^*) = C^*(T)\, n^* g^*(E^*)\, e^{-E^*/kT}. \tag{5}$$

Здесь n^* — число возбужденных молекул, зависящее от интенсивности падающего света, температуры и свойств молекулы.
Подставляя (5) в (2), получим значение мощности люминесценции:

$$W_\nu^{\text{люм}} = h\nu C^*(T)\, n^*(T_{\text{усл. возб}}) \int g^*(E^*) A(E^*, \nu)\, e^{-E^*/kT} dE^*. \tag{6}$$

Сравнивая (6) и (4) и используя закон Кирхгофа

$$W_\nu^{\text{тепл. исп}} = \mathfrak{A}_\nu u_\nu, \tag{7}$$

получим (1).

Первая проверка соотношения (1) выполнена Казаченко [4]. Однако она не дала определенных результатов. Существенные результаты получены Аленцевым [5], представившим (1) в форме

$$\ln \frac{\mathfrak{A}_\nu}{W_\nu^{\text{люм}}} + 3 \ln \nu = \frac{h\nu}{kT} + \text{const} \tag{8}$$

и воспользовавшимся рядом экспериментальных данных, относящихся к 1931 и 1935 гг. Откладывая левую часть как функцию частоты, он получил хорошие прямые, что свидетельствовало о совпадении теории с опытом. Однако значения T^*, определенные из наклона кривых, превышают действительную температуру среды. Исходя из этого, Аленцев сделал вывод, что перераспределение энергии между флуоресцирующей молекулой и молекулами растворителя относительно медленно и за время пребывания молекул в возбужденном состоянии они передают растворителю не весь избыток тепловой энергии, полученный при возбуждении,

* Следует иметь в виду, что при больших взаимодействиях движения электронов и ядер нижняя граница возбужденного состояния E_0 может быть очень низка и в пределе стремится к нулю. Свойства возбужденных уровней и вероятностей $A(E^*, \nu)$ при больших взаимодействиях колебаний ядер и движения электронов рассмотрены в теории предиссоциации [3].

а только часть его, вследствие чего возбужденные молекулы обладают более высокой средней температурой.

Подобные кривые построены по нашей просьбе Л. Г. Пикуликом и Л. А. Кравцовым. Пикулик воспользовался экспериментальными данными, полученными им для других целей. При расчетах не учтена реабсорбция и собственная люминесценция растворителя, приходящаяся на ту

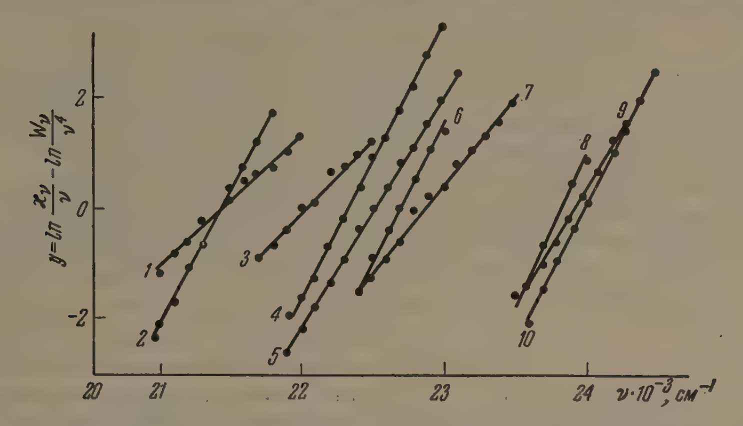


Рис. 2. Проверка выполнения соотношения (8) по данным Пикулика (значения кривых приведены в таблице)

же область спектра. Оценка показывает, что эти факторы отчасти компенсируют один другой. Кравцов произвел новые измерения с тщательным учетом реабсорбции [6]. Результаты Пикулика приведены на рис. 2 и в таблице.

Вещество	Растворитель	T, °K	Кривые на рис. 2
4-Амино-N-метил-фталимид	Глицерин	610	*1*
	Ацетоуксусный эфир	300	*6*
	Этиловый эфир бензойной кислоты	350	*9*
3-Монометиламино-фталимид	Бензиловый спирт	300	*2*
	Этиловый эфир бензойной кислоты	345	*5*
	Ацетоуксусный эфир	300	*4*
3-Аминофталимид	Бензиловый спирт	370	*7*
	Этиловый эфир бензойной кислоты	290	*10*
	Ацетоуксусный эфир	270	*8*
4-Аминофталимид	Глицерин	550	*3*

Данные Кравцова приведены на рис. 3*. Они представляют особую ценность, так как хлорофилл и феофитин характеризуются сильным перекрытием полос поглощения и люминесценции, что позволяет проводить измерения при больших значениях $W_\nu^{\text{люм}}$ и $\mathfrak{A}_\nu$ и обеспечить высокую точность определения отношения $\frac{\mathfrak{A}_\nu}{W_\nu^{\text{люм}}}$.

Из рис. 2 и 3 следует, что левые части (8) отображаются хорошими прямыми, что подтверждает справедливость (1). У хлорофилла и феофитина полосы поглощения и испускания сравнительно узки, и слагаемое $3 \ln \nu$ в (8) не играет заметной роли. В то же время у фталимидов

* Более подробные сведения приводятся в докладе Л. А. Кравцова на данном совещании.

полосы очень широки и без учета слагаемого $3 \ln \nu$ в (8) или сомножителя в ν^3 в (1) соотношения (8) и (1) перестают выполняться.

Как видно из рисунков и таблицы, значение температуры T^*, вычисленной из наклона прямых (8), в некоторых случаях соответствует температуре опыта (точность расчета T^* не выше 20°). В этих случаях исходное предположение о равновесном распределении соблюдается строго. В подавляющем большинстве случаев $T^* > T$. Значение T^* зависит как от типа молекулы, так и от типа растворителя. Иногда оно достигает 620°. По предварительным данным, значение T^*-T зависит и от температуры опыта.

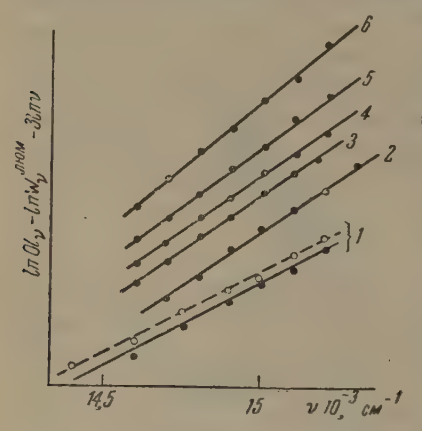


Рис. 3. Проверка выполнения соотношения (8) по данным Кравцова. Феофитин *а*: *1* — в изобутаноле ($T^* = 620°$ K), *2* — в метаноле (520° K), *3* — в этаноле (500° K), *4* — в изоамиловом спирте (500° K). Хлорофиллы: *5* — хлорофилл *b* в этаноле (450° K), *6* — хлорофилл *а* в этаноле (420° K)

Таким образом, предположение Аленцева об отсутствии полного равновесия между степенями свободы возбужденной молекулы и молекулами растворителя подтверждается на новом экспериментальном материале. Собственная температура возбужденных молекул во многих случаях выше температуры растворителя. Понятие собственной температуры возбужденных молекул, возникающей вследствие взаимодействия различных степеней свободы внутри люминесцирующей молекулы, между люминесцирующими молекулами, а также между ними и растворителем, и формирования (за время $t \ll \tau$) равновесного распределения по подуровням возбужденного состояния, несомненно имеет определенный смысл. В противном случае соотношения (1) и (8) не были бы справедливы, и левая часть (8) не отображалась бы прямыми линиями.

Для случая $T^* \geqslant T$ Аленцев [5] предложил вместо (1) более общую формулу:

$$W_\nu^{\text{люм}}(T) = d\mathfrak{A}_\nu(T^*)\, e^{-h\nu/kT}. \tag{9}$$

Формулу (9) легко вывести. Если собственная температура возбужденных молекул T^* больше T, то в (6) вместо T надо подставить T^*. Подынтегральные выражения (6) и (4) равны, если вычислять $W_\nu^{\text{тепл. исп}}$ при $T = T^*$. При той же температуре надо измерять поглощательную способность $\mathfrak{A}_\nu$. Из (9) вместо (8) получается

$$\ln \frac{\mathfrak{A}_\nu(T^*)}{W_\nu^{\text{люм}}(T)} + 3 \ln \nu = \frac{h\nu}{kT^*} + \text{const}. \tag{10}$$

Для проверки (9) надо подставлять в (10) значения $\mathfrak{A}_\nu$ при температуре T^*. Мы пробовали сделать такой расчет для феофитина, измеряя $W_\nu^{\text{люм}}$ при комнатной температуре, а $\mathfrak{A}_\nu$ — при температуре, полученной из наклона прямой левой части (8). Полученная из (10) прямая идет несколько выше, но имеет тот же наклон (пунктир на рис. 3).

Неравенство $T^* \neq T$, обнаруженное в некоторых случаях на опыте, отнюдь не означает неправильности основного соотношения (1). Оно с самого начала сформулировано только для тех систем, для которых соблюдаются определенные условия и прежде всего существует равновесие возбужденных молекул с окружающей средой. Нарушение (1) применительно к той или иной конкретной системе, наблюдаемое на опыте,

означает лишь нарушение этих условий. Таким образом, соотношение (1) приобретает характер критерия установления равновесного распределения по уровням возбужденных молекул. Значения $T^* - T$ являются мерой степени взаимодействия с растворителем и скорости передачи избытка энергии.

Вопрос о применимости соотношения (9) или (1) к парам флуоресцирующих веществ подлежит особому рассмотрению. Непорент показал экспериментально [7], что в некоторых случаях одинаковое увеличение энергии возбужденных молекул оптическим и термическим путем приводит к одинаковому эффекту (снижению выхода или уменьшению τ). Это справедливо, несмотря на несомненное различие функций распределения возбужденных молекул по уровням энергии. В результате Непоренту удалось построить своеобразный оптический метод определения теплоемкости сложных молекул. Соотношение (9) должно быть применимо именно для этих случаев. Средняя собственная температура возбужденных молекул пара определяется выражением

$$h\nu_{\text{возб}} - h\nu_0 = C_\nu (T^* - T). \tag{11}$$

Соотношения (9) совместно с (11) могут быть использованы для экспериментального определения C_ν.

Неравенство $T^* \neq T$, обнаруживаемое для некоторых растворов на опыте, должно сопровождаться рядом следствий, подлежащих специальной экспериментальной проверке. Естественно допустить, что значение T^* может зависеть от частоты возбуждающего света, особенно если $T^* - T$ достаточно велико. Это, в свою очередь, может сопровождаться зависимостью от частоты возбуждающего света как квантового выхода, так и контура полосы люминесценции. Такие зависимости никогда еще не обнаруживались, и для их нахождения необходимы специальные исследования. Вряд ли следует искать эти зависимости при больших значениях $\nu_{\text{возб}} - \nu_{\text{эл}}$, так как при больших избытках колебательной энергии передача энергии среде будет идти весьма интенсивно. Они будут наблюдаться, вероятнее всего, при значениях $\nu_{\text{возб}}$, близких к $\nu_{\text{эл}}$.

Зависимости спектра люминесценции растворов от частоты возбуждающего света обнаружены в антистоксовой области при $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ [8]. При объяснении этого эффекта авторы считают, что недостаток колебательной энергии возбужденных молекул не восполняется за счет растворителя. Последнее приводит к смещению полосы. Можно допустить, что и в данном случае осуществляется равновесное распределение по колебательным уровням, но со значением $T^* < T$. Весьма вероятна также применимость формулы (9). Предварительные расчеты согласуются с этим предположением.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, **112**, 839 (1957); Изв. АН СССР. Сер. физ.; **22**, 1089 (1958). Степанов Б. И. и Казаченко Л. П., Оптика и спектроскопия, **2**, 339 (1957).
2. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1956.
3. Степанов Б. И., Ж. эксперим. и теор. физ., **15**, 435 (1945).
4. Казаченко Л. П., Уч. зап. БГУ, вып. 41, сер. физ., 151 (1958).
5. Аленцев М. Н., Оптика и спектроскопия, **4**, 690(1958).
6. Кравцов Л. А., Иванов Н. П., Инж. физ. ж., **1** (1958).
7. Непорент Б. С., Ж. физ. химии, **21**, 1111 (1947); Успехи физ. наук, **43**, 380 (1951).
8. Непорент Б. С., Борисович Н. А., Оптика и спектроскопия, **1**, 143 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. С. НЕПОРЕНТ

СВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

1

Форма спектральных полос сложных органических молекул и соотношения между спектрами поглощения и флуоресценции служат уже длительное время предметом ряда исследований, краткий обзор которых дан в [1]. Здесь достаточно указать, что проблема рассматривалась на базе привлечения одно- или двумерной модели потенциальных кривых потенциальной энергии при помощи сопоставления вероятностей прямых и обратных «элементарных» переходов между различными колебательными состояниями молекулы, находящейся на нормальном и возбужденном электронных уровнях [2—6], а также путем суммирования этих элементарных переходов [7—9]. При этом в [9] Степанов установил, что спектр флуоресценции пропорционален спектру теплового испускания системы с точностью до множителя, зависящего от температуры и условий возбуждения. Эти соотношения получены в предположении о равновесном распределении нормальных и возбужденных молекул по значениям их колебательной энергии и об отсутствии поглощения, не сопровождающегося электронным возбуждением молекулы.

Нам представляется, что задачу об общих соотношениях молекулярных спектров поглощения и люминесценции следует решать путем, логически обратным принятому в [9], а именно — исходя из необходимости определенных соотношений спектров поглощения и испускания для системы, находящейся в тепловом равновесии. Аналогично тому как это делается для системы с узкими уровнями, при этом легко получить для рассматриваемых молекул соотношения между их поглощательной и излучательной способностями, которые при соблюдении условий, сформулированных в [9], а также в нашем предварительном сообщении [10], могут быть применены к исследованию неравновесных процессов, например люминесценции. Такой путь принят нами и в [10].

Рассмотрим кратко схему соответствующего решения задачи для системы, обладающей двумя электронными состояниями—нормальным I и возбужденным II (рис. 1). Введем для исследуемых молекул средние значения спектральной плотности коэффициентов Эйнштейна $\bar{A}_\nu$ и $\bar{B}_\nu$ и обозначим равновесные концентрации молекул в состояниях I и II через n и n^*. Пользуясь этими величинами, легко записать условие равновесия в виде

$$n^*\bar{A}_\nu = n\bar{B}_\nu U_\nu, \quad (1)$$

где U_ν — спектральная плотность равновесного излучения, которую мы выразим формулой Вина, учитывая, что в рассматриваемом случае $h\nu \gg kT$. По той же причине мы пренебрегаем вынужденным излучением.

Отношение n/n^* равновесных концентраций молекул однозначно определяется расстоянием $h\nu_i$ между уровнями электронных состояний I и II, а также мультиплетностями этих состояний, которые мы для простоты будем считать равными, имея в виду возможность введения необходимых корректив. Очевидно, при этом

$$\frac{n}{n^*} = e^{h\nu \,/\, kT},$$

и интересующее нас соотношение может быть записано в виде

$$\frac{\overline{A}_\nu}{\frac{8\pi h}{c^3}\nu^3\overline{B}_\nu} = e^{\frac{h}{kT}(\nu_i-\nu)}. \qquad (2)$$

От вероятностей $\overline{B}_\nu$ и $\overline{A}_\nu$ легко перейти к измеряемым на практике величинам, пользуясь соотношениями

$$\frac{h}{c}\nu\overline{B}_\nu = \varepsilon_\nu \text{ и } \overline{A}_\nu = \frac{\gamma_\nu}{\tau'},$$

где ε_ν — молекулярный коэффициент поглощения, γ_ν — спектральная плотность квантового выхода, а τ' — экспериментально измеряемая длительность возбужденного состояния.

Заметим, что хотя значения γ_ν и τ' во многих современных работах определяются экспериментально, в этом нет необходимости, поскольку

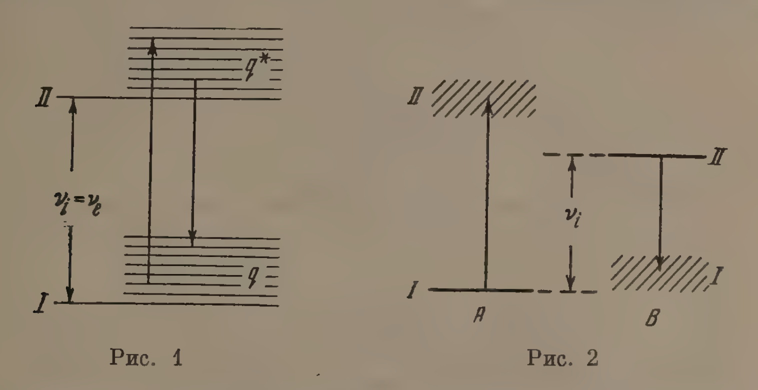


Рис. 1

Рис. 2

спектр излучения можно измерить в относительных единицах I_ν спектральной квантовой интенсивности свечения, нормируя площадь под спектральной кривой I_ν так, чтобы она была равна площади под кривой $\nu^2\varepsilon_\nu$. Необходимость такого выбора масштабов доказана в [10] и установлена экспериментально для разнообразных молекулярных спектров в нашей с Бахшиевым работе [11]. В результате выражение (2) может быть записано в виде

$$\frac{I_\nu}{\nu^2\varepsilon_\nu} = e^{-\frac{h}{kT}(\nu_i-\nu)}. \qquad (3)$$

При условии нормирования спектров по площади выражение (3) не содержит никаких численных коэффициентов. Общепринятый способ нормирования спектров поглощения и флуоресценции по максимумам спектральных кривых ошибочен, так же как и общепринятое изображение их в единицах ε_ν и I_ν (или ε_ν и $E_\nu \sim \nu I_\nu$). Последнее обстоятельство было отмечено Блохинцевым [7], Ферстером [8] и Степановым [9], которые для изображения спектров предложили пользоваться величинами I_ν/ν^3 и ε_ν/ν, пропорциональными $\overline{B}_\nu$. Следует отметить, что нет никаких оснований предпочитать систему «B_ν» (I_ν/ν^3, ε_ν/ν) системе «A_ν» (I_ν, $\nu^2\varepsilon_3$). Наконец, учитывая практическую целесообразность, следует включить в рассмотрение и систему «ε_ν» (I_ν/ν^2, ε_ν).

Подчеркнем особо, что при правильном нормировании по площади спектральные кривые должны в любой системе единиц пересекаться в точке, отвечающей частоте $\nu = \nu_i$. При этом частота ν_i совпадает с частотой электронного перехода ν_e только в случае схемы электронных уровней рис. 1, представляющем собой известную идеализацию. В общем случае предложенной в [1 и 12] схемы рис. 2 эта частота ν_i связана с расстоянием между уровнями IA и IIB, если соответствующие элек-

тронные состояния осуществляются для исследуемой молекулы в условиях опыта как устойчивые. Рассмотрение схем рис. 1 и 2 дано несколько ниже.

Следует обратить внимание, что авторы [9 и 13] не учли необходимости нормирования спектральных кривых и не дали способа этого нормирования. Поэтому предпринятая в [13] попытка проверить соотношения между спектрами на основании имеющихся экспериментальных данных не безупречна в той части, которая относится к спектрам, лишенным зеркальной симметрии.

Переходя к вопросу о симметрии спектров, отметим особо, что форма спектров и соотношения между ними должны несколько различаться даже в «физических» системах единиц «A_ν» и «B_ν» и поэтому понятие о соотношениях формы и симметрии спектров поглощения и флуоресценции приобретает некоторую условность.

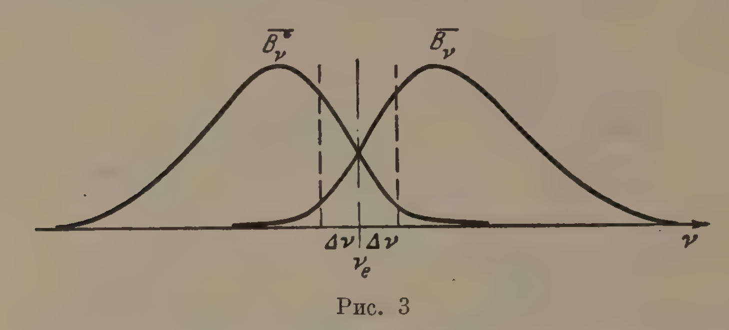


Рис. 3

Рассмотрим соотношения симметрии спектров для представления B_ν. Введем для простоты величину $B_\nu^* = \frac{c^3}{8\pi h} \cdot \frac{A_\nu}{\nu^3}$. Условие симметрии (рис. 3) запишется при этом, очевидно, следующим образом:

$$\overline{B}^*_{\nu_i \pm \Delta\nu} = \overline{B}_{\nu_i \mp \Delta\nu}. \tag{4}$$

Подставляя сюда значения $\overline{B}_\nu^*$ и $\overline{B}_\nu$ и учитывая, что если $q < \nu_i - \nu$, то $\overline{B}(q, \nu) = 0$, а если $q^* < \nu - \nu_i$, то $B^*(q^*, \nu) = 0$, легко получить сформулированные еще Левшиным [2] условия симметрии (см. [10]):

$$\begin{gathered} B^*(q^*, \nu \pm \Delta\nu) = B(q, \nu \mp \Delta\nu); \\ \rho^*(q^*) = \rho(q)_{(q=q^*)}, \end{gathered} \tag{5}$$

согласно которым для каждого значения $\Delta\nu$ (рис. 3) должны быть равны вероятности прямых и обратных зеркально-симметричных переходов, а также должны быть тождественно равны функции распределения $\rho^*(q^*)$ и $\rho(q)$ молекул по колебательным уровням. Отметим особо, что эти условия соблюдаются либо при полной идентичности в обоих электронных состояниях наборов нормальных колебаний, либо же при настолько сильном взаимодействии этих колебаний, при котором исчезают их специфические свойства и завершается переход от простых многоатомных молекул к сложным, обладающим модуляционным спектрами. На этом основании мы в [5] указывали, что зеркально-симметричные спектры представляют собой некоторую предельную закономерность.

2

В работе [14] нами было установлено, что зеркально-симметричные модуляционные спектры свойственны молекулам, занимающим среднее положение в ряду родственных соединений (производных фталимида) с постепенно усложняющейся структурой и что дальнейшее продвижение

в этом ряду и соответствующее усиление внутримолекулярных взаимодействий приводит к образованию нового типа спектров с другими соотношениями ширины, названных спектрами затухания. В [12 и 1] дана сводка дальнейших исследований молекул, обладающих такого рода спектрами, и предложены соображения об их происхождении.

Положение о подразделении спектров сложных молекул на две категории оспаривается в работе Казаченко и Степанова [13], которые, приведя к системе единиц «В»(I_ν / ν^3, ε_ν / ν) спектры некоторых веществ, принадлежащих к исследованному нами [14] ряду из 12 производных фталимида, установили, что при этом все спектры, естественно, несколько изменяют свою форму и зеркальная симметрия достигается в наиболее совершенной форме не в 5—7 членах, а в 9-м члене ряда. Кроме того, изменение формы спектров нарушает, по мнению авторов [13], соотношение ширины, установленное в [5] для спектров затухания. Все соотношения спектров авторы [13] предлагают объяснять при помощи соответствующего выбора приведенных кривых потенциальной энергии, основанных на введенных нами в [5] модельных представлениях об обобщенной колебательной координате.

Значения полуширины спектров в разных представлениях для двух производных фталимида

	$\Delta\nu$, см$^{-1}$						$k=\Delta\nu/\nu^2_{max}$, mμ					
	I/ν^3	ε/ν	I/ν^2	ε	I	$\nu^2\varepsilon$	I/ν^3	ε/ν	I/ν^2	ε	I	$\nu^2\varepsilon$
3-аминофталимид												
Пары	4500	3900	4200	3900	4000	4200						
Растворители:												
Эфир	4500	3600	4300	3900	4000	3900						
Ксилол	4400	3600	4200	3600	4000	3800						
Диоксан	4100	3600	3900	3700	3600	3900						
Вода	4400	3800	4400	3900	3900	4100						
3,6-тетраметилдиаминофталимид												
Пары	3300	5000	3000	4700	3200	5000	92	89	87	88	88	91
Растворители:												
Эфир	3000	4000	3200	4100	4900	4300	104	87	97	88	87	90
Ксилол	3400	3900	3100	3900	2700	4200	105	86	99	86	84	91
Диоксан	3400	4100	3200	4200	2900	4400	102	90	102	91	92	93
Вода	2900	5100	2700	5200	2700	5100	100	93	93	95	92	89

Некоторые положения авторов [13] представляются нам необоснованными: во-первых, рассмотрение спектров при помощи потенциальных кривых в приведенной в [13] форме представляется скорее способом описания явления, чем его объяснением; во-вторых, правильное указание о нарушении зеркальной симметрии в спектрах некоторых веществ (для 3-аминофталимида это согласуется с результатами наших с Клочковым исследований [15] спектров поглощения этого вещества при весьма низких упругостях) не противоречит выводам, сделанным в наших работах, поскольку во всех системах единиц сохраняется отмеченное нами положение зеркально-симметричных спектров в середине рассматриваемого ряда. Наконец, соотношения ширины спектров затухания $\Delta\nu = k\nu^2_{max}$ сохраняются в известной мере во всех системах единиц, о чем свидетельствуют результаты такого пересчета для 3,6-тетраметилдиаминофталимида, приведенные в таблице*.

* Более подробные данные для всех веществ будут опубликованы нами в ближайшее время.

Легко видеть, что для паров и растворов в различных растворителях значения константы k остаются примерно одинаковыми для каждой группы спектров, но в представлениях A_ν и B_ν не имеет места равенство значений этой константы для спектров поглощения и спектров флуоресценции. Следует в связи с этим заметить, что объяснение этого равенства при помощи соображений, развитых в [12], потребовало бы введения дополнительных гипотез.

Приведенные данные и соображения свидетельствуют, что указанные в [1,2 и 14] различия спектров сохраняются во всех представлениях, и поэтому они, наряду с другими различиями между молекулами, характеризуемыми разными соотношениями спектров, должны служить предметом дальнейших исследований. Предложенные в [12 и 1] соображения о происхождении спектров обоих типов не могут, как это и указано в [1], рассматриваться как окончательное решение вопроса. Тем не менее эти соображения позволяют сделать известные выводы о связи соотношений между спектрами и характером межмолекулярных взаимодействий. Существенным среди этих результатов мы считаем выяснение необходимости учета для сложных молекул взаимозависимости электронных состояний и ядерной структуры и следующей отсюда необходимости релаксации после электронного перехода скелета молекулы и, соответственно, электронного облака, которая приводит к системе электронных состояний, выражаемых при помощи схемы четырех уровней рис. 2. Вырождение этой схемы в схему с двумя уровнями (рис. 1) представляет в этом плане для сложных молекул такой же частный случай, как и точная зеркальная симметрия спектров.

Реальные сложные молекулы обладают системой электронных состояний типа рис. 2, в большей или меньшей степени отличающейся от общепринятой до сих пор, идеализированной схемы рис. 1. Предельная форма взаимосвязи между уровнями рис. 2 нам неизвестна; до сих пор, как крайний случай, обнаружены спектры, описываемые упоминавшимся соотношением $\Delta\nu = k\nu^2_{max}$. Анализ соотношений ширины спектров поглощения и флуоресценции должен служить для определения свойств системы уровней, причем дальнейшие исследования должны показать, в какой мере ширина типичных спектров затухания обусловлена скоростью релаксации молекулярной системы после электронного перехода. В некоторых случаях схема уровней рис. 2 оказывается применимой и к молекулам, обладающим модуляционными спектрами.

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., Тр. ГОИ, 25, вып. 150, 3 (1957).
2. Левшин В. Л., Ж. физ. химии, 2, 641 (1931); 6, 1, 991 (1935); 9, 1 (1937).
3. Jabłoński, Z. Physik, 73, 460 (1931); Acta Physica Polonica, 5, 271 (1936).
4. Теренин А. Н., Ж. физ. химии, 18, 1 (1944).
5. Непорент Б. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 172 (1951).
6. Степанов Б. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., 20, 458 (1956).
7. Блохинцев Д. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 459 (1939).
8. Förster T., Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen, 1951.
9. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, 112, 839 (1957).
10. Непорент Б. С., Докл. АН СССР, 20, 30 (1958).
11. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, 5, 634 (1958).
12. Непорент Б. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 455 (1956); Ж. физ. химии, 30, 1048 (1956).
13. Казаченко Л. П., Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, 2, 339 (1957).
14. Непорент Б. С., Зелинский В. В., Клочков В. П., Докл. АН СССР, 92, 927 (1953).
15. Непорент Б. С., Клочков В. П., Докл. АН СССР, 114, 524 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Н. АЛЕНЦЕВ и Л. А. ПАХОМЫЧЕВА

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ФЛУОРЕСЦЕИНА

Б. И. Степановым [1] было получено теоретически следующее соотношение между спектрами люминесценции и поглощения сложных молекул

$$\frac{W_\nu^{\text{люм}}}{\varkappa_\nu} = d(T)\,\nu^3 e^{-h\nu/kT}. \qquad (1)$$

Эта формула получена в предположении, что между актами поглощения и испускания устанавливается равновесное распределение молекул по значениям колебательной энергии возбужденного электронного состояния, определяемое температурой среды.

Одним из авторов настоящего сообщения [2] был произведен пересчет некоторых данных по спектрам поглощения и люминесценции, имеющихся в литературе, с целью проверки выполнения соотношения (1). Проверка производилась путем изображения величины $F_\nu = 3\ln\nu - \ln\frac{W_\nu}{\varkappa_\nu}$ в функции частоты ν. В случае выполнения этого соотношения зависимость должна быть линейной, а из наклона соответствующей прямой должна определяться температура T.

Полученные графики действительно представляли собой прямые, однако в большинстве случаев температура T_1, вычисленная из их наклона, оказалась выше температуры опыта T не только в случае паров, но и в люминесцирующих растворах, где тесное взаимодействие со средой должно способствовать быстрому отсасыванию избытка колебательной энергии от возбужденных молекул.

Следует, однако, заметить, что перекрытие спектров люминесценции и поглощения, в пределах которого можно было производить их сравнение, было невелико, да и сами авторы использованных работ не ставили своей задачей получение большой точности на краях спектров.

Поэтому представляло интерес произвести специальные измерения в возможно более широком интервале частот, чтобы убедиться, насколько реально указанное расхождение температур T и T_1.

Для этой цели был взят раствор флуоресцеина в воде, содержащей 1 % по весу NaOH. Основные измерения производились с концентрацией флуоресцеина $c = 5\cdot10^{-6}$ г см$^{-3}$, при которой поправки на реабсорбцию света люминесценции были невелики. Произведены были также дополнительные измерения с концентрацией 10^{-4} г см$^{-3}$, чтобы оценить влияние реабсорбции на получаемые результаты.

Возбуждение производилось светом ртутной линии $\lambda = 436$ mμ. Толщина кюветы при измерении спектра люминесценции была равной 0,5 см. Спектры поглощения снимались с кюветами разных толщин — до 10 см.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, для концентрации $c = 5\cdot10^{-6}$ г см$^{-3}$ (прямая *1*) зависимость F_ν от ν представляет прямую при изменении величины F_ν в 10^5 раз. Температура T_1, определенная из наклона прямой, оказывается равной 305°K, что удовлетворительно совпадает с температурой опыта $T = 297$°K.

В случае концентрации $c = 10^{-4}$ г см$^{-3}$ температура T_1, вычисленная из наклона прямой, полученной без учета реабсорбции (прямая *2*), оказалась равной 278°K, а из наклона прямой *3*, полученной с обычным учетом реабсорбции, при котором считается, что все вторичное поглощение неактивно [3],— 322°K. Это указывает на то, что реабсорбируемое излучение в значительной мере восстанавливается.

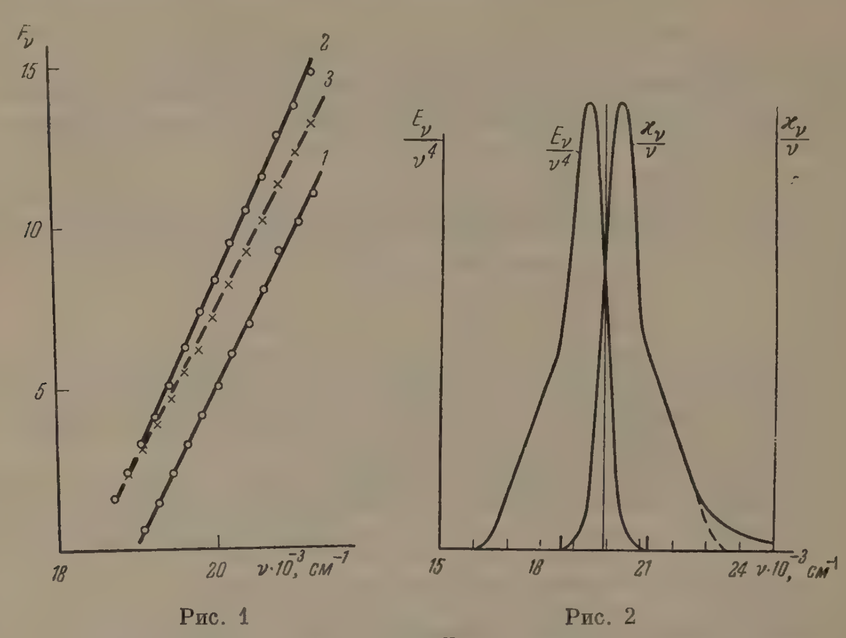


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $F_\nu = 3 \ln \nu - \ln \frac{W_\nu}{\varkappa_\nu}$ от ν: *1* — $c = 5 \cdot 10^{-6}$ г см$^{-3}$; $T_1 =$ 305° K, *2* — $c = 10^{-4}$ г см$^{-3}$, без поправки на реабсорбцию; $T_1 = 278°$ K, *3* — $c = 10^{-4}$ г см$^{-3}$, с поправкой на реабсорбцию; $T_1 = 322°$ K

Рис. 2. Спектр поглощения и спектр люминесценции раствора флуоресцеина в воде; $c = 5 \cdot 10^{-6}$ г см$^{-3}$; $\nu_{эл} = 19{,}9 \cdot 10^3$ см$^{-1}$

Таким образом, можно утверждать, что в данном случае к моменту испускания света люминесценции устанавливается равновесное распределение молекул по значениям колебательной энергии возбужденного электронного состояния, соответствующее температуре опыта.

Интересно было определить, подобны ли одно другому распределения молекул по колебательным состояниям в верхнем и нижнем (основном) электронных состояниях. В случае их подобия, как впервые указал Блохинцев [4], должна наблюдаться зеркальная симметрия между функциями W_ν / ν^4 и $\varkappa_\nu / \nu$, изображенными в шкале частот. Соответствующие данные представлены на рис. 2, из которого следует, что симметрия действительно существует.

Предполагается в дальнейшем произвести соответствующие измерения с другими веществами, чтобы выяснить, насколько универсальным является соотношение (1).

Физический институт
им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, 112, 839 (1957).
2. Аленцев М. Н., Оптика и спектроскопия, 4, 690 (1958).
3. Левшин В. Л., Фотолюминесценция твердых и жидких веществ, стр. 51.— М.—Л., 1951.
4. Блохинцев Д. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 452 (1939).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Б. И. СТЕПАНОВА, Б. С. НЕПОРЕНТА, М. Н. АЛЕНЦЕВА И Л. А. ПАХОМЫЧЕВОЙ

М. Н. Аленцев.— Я хотел бы предложить другой вывод соотношения, полученного Б. И. Степановым.

Рассмотрим сперва люминесцирующее вещество, например, его элементарный объем, в условиях термодинамического равновесия с черным излучением его температуры T. В этом случае должны выполняться два, обязательные для любых тел, в том числе и для люминесцирующих, условия: во-первых, испускание света данным объемом, которое в этом случае будет тепловым испусканием, должно подчиняться закону Кирхгофа:

$$W_\nu^{\text{тепл}} = \mathfrak{A}_\nu u_{\nu, T};$$

во-вторых, распределение молекул по значениям их энергии E должно определяться статистической формулой Больцмана:

$$dn(E) = D\rho(E)\, e^{-E/kT} dE.$$

Перейдем теперь к люминесценции, т. е. к тому случаю, когда число молекул в возбужденном электронном состоянии превышает равновесное. Предположим, что к моменту испускания света люминесценции успевает установиться относительное распределение молекул по значениям колебательной энергии в пределах возбужденного электронного состояния, выражаемое той же формулой Больцмана (конечно, с другим нормирующим множителем D').

Так как при практическом отсутствии вынужденного испускания и взаимодействия возбужденных молекул друг с другом соотношение энергии в отдельных частотах спектра испускания определяется только распределением молекул по уровням возбужденного состояния и вероятностями соответствующих переходов (предоставляющих свойство самих молекул, а не их числа), то спектр люминесценции в этих условиях должен быть подобен спектру теплового испускания, т. е.

$$W_\nu^{\text{люм}} = \frac{D'}{D} \mathfrak{A}_\nu u_{\nu, T}.$$

Из этого вывода, как мне представляется, более наглядно видно, что выполнение соотношения Степанова указывает только на установление равновесного распределения молекул в возбужденном электронном состоянии по значениям колебательной энергии, определяемого температурой опыта, и, наоборот, невыполнение этого соотношения служит доказательством того, что к моменту испускания распределение не соответствует равновесному или же, если соответствует равновесному, то отличной от T температуры.

Б. С. Непорент. Представляется существенным, что весьма тщательные измерения соотношений между спектрами привели М. Н. Аленцева к значениям температур исследуемых систем, согласующихся со средними опытными значениями. Было бы трудно согласиться с предположением, что возбужденные молекулы в растворах не успевают прийти в тепловое равновесие со средой. Это предположение противоречит опытным данным о скорости передачи колебательной энергии, и, кроме того, в конечном счете не может объяснить наблюдаемые в некоторых исследованиях расхождения.

В. М. Агранович. Разделяя точку зрения относительно общности соотношения между спектрами люминесценции и поглощения, которое получил Б. И. Степанов, я, однако, не согласен с отношением Б. И. Степанова к прежним работам. В прежних работах (А. С. Давыдов, С. И. Пекар и М. А. Кривоглаз, В. М. Агранович и А. С. Давыдов и др.) на основании определенных моделей вещества были получены формы спектров, в то время как соотношение Б. И. Степанова позволяет производить только пересчет спектров испускания по спектрам поглощения, и наоборот. Представляет интерес сопоставить результаты прежних теорий с соотношением Б. И. Степанова.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. И. СТЕПАНОВ и П. А. АПАНАСЕВИЧ

О ПОНЯТИЯХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И РАССЕЯНИЯ

Под действием падающей радиации в веществе возникает вторичное свечение, разделяющееся по своим свойствам на рассеяние и фотолюминесценцию. Отличие люминесценции от рассеяния производится в настоящее время в соответствии с признаком длительности, предложенным С. И. Вавиловым. Согласно этому критерию люминесценция обладает заметным послесвечением и способна тушиться, рассеяние не тушится и не обладает послесвечением.

Применение критерия длительности позволило выяснить природу явления Вавилова — Черенкова и так называемого универсального синего свечения. Он широко используется и в повседневной практике для отделения люминесценции от комбинационного рассеяния. Вместе с тем необходимо отметить, что критерий длительности носит эмпирический характер и до сих пор не обоснован теоретически. В ряде случаев применение этого критерия встречается с серьезными затруднениями. Это относится прежде всего к классификации резонансного испускания, наблюдаемого у атомов и простых молекул. Некоторые авторы называют это свечение резонансной флуоресценцией, другие же — резонансным рассеянием. Во многих случаях пытаются подчеркнуть специфику этого типа вторичного свечения и называют его резонансным испусканием. Резонансное испускание разреженных паров хорошо тушится посторонними газами и тем напоминает флуоресценцию. Вместе с тем при увеличении давления светящегося пара резонансное испускание постепенно переходит в зеркальное отражение, представляющее собой частный случай рассеяния.

Изложенное выше вызывает необходимость детального теоретического исследования процесса преобразования света веществом, т. е. процесса ослабления или полного исчезновения падающей радиации, сопровождающегося процессом возникновения нового вторичного свечения. Свойства вторичного свечения, проявляющиеся на опыте, должны быть тесно связаны с сущностью процесса преобразования света; различие рассеяния и фотолюминесценции должно отражать различия в самом механизме взаимодействия света и вещества.

Рассеяние и фотолюминесценция составляют разные, чаще всего сосуществующие стороны единого процесса преобразования света веществом. Однако в существующих теориях люминесценция, рассеяние и, тем более, комбинационное рассеяние рассматриваются обособленно, часто на основании различных приближений теории. В классической электродинамике рассеяние и резонансное испускание рассматриваются как испускание света, происходящее при вынужденных колебаниях электрического диполя. Они прекращаются после прекращения действия возбуждающей радиации. После этого начинаются свободные затухающие колебания диполя, сопровождающиеся послесвечением, которое причисляется к люминесценции. Люминесценция в условиях стационарного режима классической теорией вообще не описывается. Квантовая механика трактует только вынужденные процессы и не описывает после-

довательно спонтанное испускание. В существующих работах, использующих методы квантовой электродинамики, люминесценция трактуется на основании первого приближения теории взаимодействия электромагнитного поля и вещества как спонтанный затухающий процесс испускания одного фотона. Вместе с тем рассеяние (а также резонансное испускание) трактуется как двухфотонный процесс на основании второго приближения этой теории.

Флуоресценция в стационарном режиме также представляет собой типичный двухфотонный процесс, процесс исчезновения одного фотона и появления другого фотона и с этой точки зрения несомненно родственна рассеянию.

В целях наглядности рассмотрим сперва результаты классической теории. До сих пор почему-то не замечено, что ее выводы прямо противоречат классификации, основанной на критерии длительности. Между тем, результаты квантовой электродинамики применительно к рассеянию аналогичны результатам классической электродинамики, и, следовательно, последние правильно отражают действительность. В классической теории рассматриваются колебания диполя, описываемые общеизвестным уравнением:

$$\ddot{r} + 2\gamma\dot{r} + \omega_0^2 r = \frac{e}{m} E_0 e^{-i\omega t}, \qquad (1)$$

где

$$\gamma = \gamma_{\text{исп}}^{(\text{кл})} + \gamma_{\text{тр}},$$

$$\gamma_{\text{исп}}^{(\text{кл})} = \frac{e^2\omega^2}{3mc^3}. \qquad (2)$$

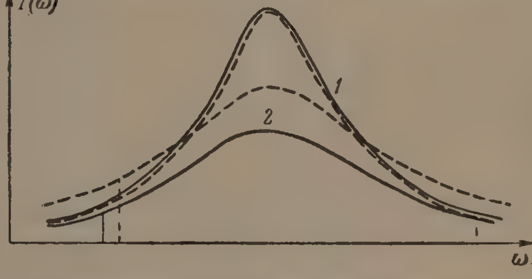


Рис. 1. Зависимость мощности испускания (сплошная линия) и поглощения (пунктир) света частоты ω от $\gamma_{\text{тр}}$: *1* — $\gamma_{\text{тр}} = 0$, *2* — $\gamma_{\text{тр}} = 0{,}5\gamma_{\text{исп}}$

В стационарном режиме диполь, совершающий вынужденные колебания с частотой облучающей радиации, испускает вторичное свечение с мощностью

$$I_{\text{исп}}(\omega) = \frac{8\pi}{3}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\omega^4 I_0(\omega)}{(\omega^2-\omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}. \qquad (3)$$

Это вынужденное испускание; оно трактуется всеми как рассеяние. Мощность поглощения равна

$$I_{\text{погл}}(\omega) = \frac{8\pi e^2\omega^2}{mc}\frac{(\gamma_{\text{исп}}^{(\text{кл})} + \gamma_{\text{тр}})\, I_0(\omega)}{(\omega^2-\omega_0^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}. \qquad (4)$$

Энергетический выход, т. е. отношение испущенной и поглощенной энергий, равен

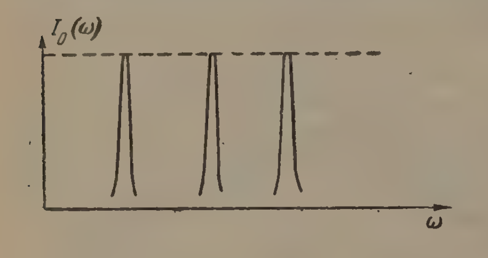
$$\Gamma = \frac{I_{\text{исп}}(\omega)}{I_{\text{погл}}(\omega)} = \frac{\gamma_{\text{исп}}^{(\text{кл})}}{\gamma_{\text{исп}}^{(\text{кл})} + \gamma_{\text{тр}}}. \qquad (5)$$

Выход равен единице только при отсутствии процессов, сопровождающихся оттоком энергии в окружающую среду. Увеличение $\gamma_{\text{тр}}$, например, путем добавления посторонних газов и увеличения числа столкновений, приводит к уменьшению выхода и, следовательно, к тушению рассеяния.

Это тушение рассеяния несомненно существует, но чаще всего замаскировано сохранением интенсивности свечения. На рис. 1 приведена зависимость мощности испускания от частоты рассеивающего света при двух значениях $\gamma_{\text{тр}}$ ($\gamma_{\text{тр}} = 0$; $\gamma_{\text{тр}} = 0{,}5\ \gamma_{\text{исп}}$). Если частота облучающего

света сильно отличается от собственной частоты диполя ω_0, то интенсивность рассеянного света не зависит от $\gamma_{тр}$. Падение выхода свечения при увеличении $\gamma_{тр}$ связано не с уменьшением интенсивности свечения, а с увеличением поглощения, вызванным расширением линии поглощения. В области $\omega \sim \omega_0$, т. е. для резонансного свечения, увеличение $\gamma_{тр}$ сопровождается уменьшением и интенсивности свечения, и его выхода.

Необходимо отметить, что согласно классической теории спектр испускания в стационарном режиме (спектр рассеяния) существенно зависит от спектрального состава облучающего света. Если облучающая линия очень узка, то контуры линии испускания и линии облучения совпадают друг с другом. Разумеется, разные линии рассеяния будут иметь разную интенсивность (рис. 2). Если облучение ведется сплошным спектром, то в спектре вторичного свечения возникает линия (или полоса), контур которой определяется исключительно свойствами диполя и описывается дисперсионной формулой (3) при $I_0(\omega) = \mathrm{const}$ (рис. 2); однако и в этом случае осуществляется тот же самый характер преобразования света. Разбив облучающий свет на узкие спектральные полоски, можно видеть, что каждая из них преобразуется с сохранением контура и частоты (но с изменением интенсивности).



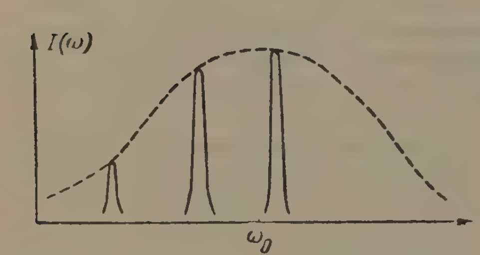


Рис. 2. Связь между контуром и положением линий вторичного и первичного света

Согласно классической теории, после прекращения облучения всегда существует послесвечение, интенсивность которого $I_{п.св}(\omega,t)$ зависит и от времени, и от частоты. Для интегральных величин справедливы следующие соотношения:

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty I_{п.\,св}(\omega,\ t)\,d\omega \sim e^{-2\gamma(t-t_0)};\\ &\int_{t_0}^\infty I_{п.\,св}(\omega,t)\,dt \sim \frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+\gamma^2}\,. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Длительность этого послесвечения имеет обычный порядок величины (при $\gamma_{тр} = 0$ $\tau \sim 10^{-8}$ сек), характерный для флуоресценции. Она не зависит от условий возбуждения. Однако спектр послесвечения в общем случае резко отличается от спектра облучающего света; он состоит из собственной линии диполя с контуром (6). При облучении вдали от резонанса в момент прекращения возбуждения происходит резкое изменение спектра испускания, что и может быть воспринято как отсутствие послесвечения. Спектральный состав вторичного свечения при стационарном режиме совпадает со спектральным составом послесвечения лишь при резонансном облучении сплошным спектром. В этом случае свойства вторичного свечения полностью напоминают свойства флуоресценции, хотя по существу явление ничем не отличается от вторичного свечения при отсутствии резонанса, естественно трактуемого как рассеяние.

Таким образом, если считать, что классическая теория вынужденного испускания диполя правильно отображает основные особенности рассеяния и резонансного испускания света, то критерий длительности (тушения) не может использоваться для классификации вторичного свечения; как мы уже подчеркивали, вынужденное испускание, во-первых, тушится, а во-вторых, сопровождается длительным послесвечением.

Тот же вывод вытекает и из квантовой электродинамики. Наряду с релеевским рассеянием и резонансным свечением квантовая электродинамика позволяет рассмотреть совместно и все другие разновидности вторичного свечения (фотолюминесценцию и комбинационное рассеяние), а поэтому может последовательно решить вопрос об его классификации.

В квантовой электродинамике поведение системы, состоящей из вещества и электромагнитного поля, описывается волновой функцией Ψ, удовлетворяющей уравнению Шредингера:

$$(H_0 + H_п + U)\Psi = ih\frac{\partial}{\partial t}\Psi, \qquad (7)$$

где H_0 и $H_п$ — гамильтонианы вещества и поля, U — оператор их взаимодействия.

Разлагая Ψ по собственным функциям вещества и поля, можно уравнению (7) придать вид [1]:

$$ih\frac{\partial c_{i(n_\varkappa)}}{\partial t} = -\sum_{j,\varkappa'}\frac{(P_{\varkappa'})_{ij}\sqrt{n_{\varkappa'}+1}}{\sqrt{V\omega_{\varkappa'}}}e^{i(\omega_{ij}-\omega_{\varkappa'})t}c_{j(n_\varkappa+\delta_{\varkappa\varkappa'})} -$$

$$-\sum_{j,\varkappa'}\frac{(P^+_{\varkappa'})_{ij}\sqrt{n_{\varkappa'}}}{\sqrt{V\omega_{\varkappa'}}}e^{i(\omega_{ij}+\omega_{\varkappa'})t}c_{j(n_\varkappa-\delta_{\varkappa\varkappa'})} + \sum_j M_{ij}e^{i\omega_{ij}t}c_{j(n_\varkappa)}; \qquad (8)$$

здесь $c_{i(n_\varkappa)}$ — коэффициенты разложения Ψ; $(P_{\varkappa'})_{ij}$ и M_{ij} — матричные элементы соответственно оптических и неоптических переходов, $n_\varkappa$ — числа фотонов.

Уравнения (8) описывают взаимодействие поля с веществом. Решая их при различных предположениях, соответствующих различным экспериментальным условиям, можно всесторонне исследовать преобразование света. Существующие решения для этой цели не применимы, так как они рассматривают все разновидности вторичного свечения обособленно и не учитывают специфику экспериментальной постановки задачи. Например, решение Вейскопфа, вошедшее в монографии и широко используемое в оригинальных работах, является затухающим, т. е. не соответствует стационарному режиму, обычно осуществляемому на опыте. Чтобы определить основные особенности преобразования света, необходимо найти решение уравнений (8) при стационарном режиме облучения, когда $n_\varkappa = n^0_\varkappa$ и $|c_{i(n_\varkappa)}|^2 = a_i$ постоянны, а затем после прекращения облучения, когда $n_\varkappa = 0$ и $c_{i(0)} = c_i^{(ст)}$.

Как видно из уравнений (8), в каждом акте преобразования света участвует по меньшей мере два перехода системы, преобразующей свет: переход в промежуточное состояние, сопровождающийся исчезновением падающего фотона ω', и переход из него или какого-нибудь другого промежуточного состояния в конечное состояние, при котором возникает новый фотон ω''.

Эти переходы могут непосредственно следовать один за другим или быть отделенными один от другого промежуточными (оптическими и неоптическими) переходами, приводящими к перераспределению системы, преобразующей свет, по возбужденным уровням. В сложных молекулах такими процессами могут быть перераспределения колебательной энергии по отдельным степеням свободы. По числу таких промежуточных переходов сложный процесс преобразования света можно разделить на частичные процессы [1], свойства которых легко определяются на основании уравнений (8).

Преобразование света, происходящее без участия промежуточных переходов, описывается выражением

$$I_{i\to j}(\omega' \to \omega'') = \frac{\omega''^2 I_0(\omega')}{4\pi^2 h^2 c^4 \omega'^2} \left| \sum_k \left[\frac{(P^+_{\varkappa'})_{jk}(P_{\varkappa'})_{ki}}{-i\gamma_k + \omega_{ki} - \omega'} + \frac{(P_{\varkappa'})_{jk}(P^+_{\varkappa''})_{ki}}{\omega_{ki} + \omega''} \right] \right|^2 \times$$
$$\times\, a_i \delta(\omega_{ij} - \omega' + \omega''), \qquad (9)$$

где $I_{i\to j}(\omega' \to \omega'')$ — интенсивность вторичного свечения, образующегося при переходе $i \to j$ под действием падающего излучения $I_0(\omega')$. Величина $2\gamma_k$ представляет собой вероятность ухода системы, преобразующей свет,

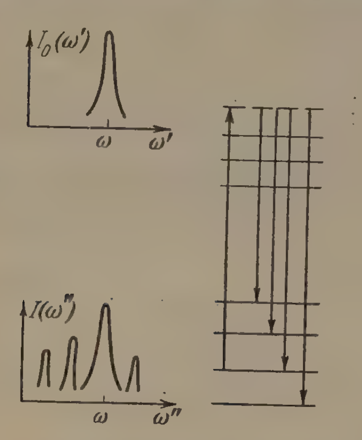


Рис. 3. Преобразование света при облучении узкой линией

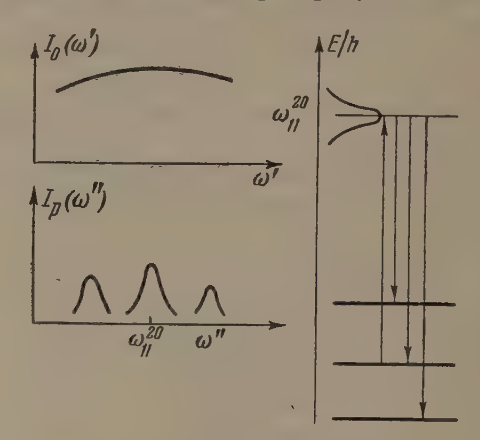


Рис. 4. Преобразование света при резонансном облучении широкой линией

из промежуточного состояния k. Она состоит из вероятности переходов с испусканием света $2\gamma_k^{(\text{исп})}$, вероятности безызлучательных переходов $2\gamma_k^{(\text{б.и})}$ и вероятности перераспределений $2\gamma_k^{(\text{пер})}$.

При $i = j$ выражение (9) описывает преобразование света без изменения частоты: $\omega' = \omega''$. Это вторичное свечение обладает свойствами, рассмотренными нами на примере классического диполя (рис. 1, 2). Выражение (9) отличается от (3) только моделью вещества. В случае гармонического осциллятора эти формулы совпадают ($\gamma_k^{(\text{пер})} = 0$; $\gamma_k^{(\text{б.и})} = \gamma_{\text{тр}}$). Поэтому свечение, описываемое (9), при $i = j$, так же как и испускание классического диполя, следует рассматривать как рассеяние света. При $i \neq j$ вторичное свечение, описываемое (9), обладает комбинационными частотами:

$$\omega'' = \omega' - \omega_{ij}.$$

Оно также состоит из линий, положение и контур которых зависят от спектрального состава облучающего света (рис. 3, 4). Это — комбинационное рассеяние.

Квантовый выход этого процессса преобразования света определяется соотношением

$$B_0 \sim \frac{\gamma_{\text{исп}}}{\gamma_{\text{исп}} + \gamma_{\text{б.и}} + \gamma_{\text{пер}}}, \qquad (10)$$

где $\gamma_{\text{исп}}$, $\gamma_{\text{б.и}}$ и $\gamma_{\text{пер}}$ представляют собой соответственно $\gamma_k^{(\text{исп})}$, $\gamma_k^{(\text{б.и})}$, $\gamma_k^{(\text{пер})}$, усредненные по всем k.

Преобразование света, протекающее с участием одного промежуточного перехода, описывается выражением

$$I_{\text{л}}(\omega'') = \frac{|(P_{\varkappa''})_{jk}|^2 \, |Q_k(\omega')|^2}{\gamma_k^2 + (\omega_{kj} - \omega'')^2} \qquad (11)$$

и обладает квантовым выходом

$$B_1 \sim \frac{\gamma_{\text{пер}}}{\gamma_{\text{исп}}+\gamma_{\text{б.и}}+\gamma_{\text{пер}}}\cdot\frac{\gamma_{\text{исп}}}{\gamma_{\text{исп}}+\gamma_{\text{б.и}}+\gamma_{\text{пер}}}. \quad (12)$$

Из (11) видно, что эта часть свечения представляет собой совокупность собственных линий вещества, положение и контур которых не зависят от условий облучения. От частоты и интенсивности возбуждающей радиации зависят только значения Q_k, тесно связанные с населенностью уровней k.

В отличие от свечения (9), для которого вдали от резонанса уменьшение квантового выхода B_0 сопровождается сохранением интенсивности свечения, изменение квантового выхода свечения (11) всегда сопровождается соответствующим изменением интегральной интенсивности.

Свечения, возникающие в результате преобразования света с участием двух, трех и большего числа промежуточных перераспределений энергии, состоят из собственных линий вещества с тем же положением в спектре и тем же контуром.

Интенсивность линий, соответствующих процессам с различным числом промежуточных переходов, может быть различной (в зависимости от значений Q_k). Все такие линии накладываются друг на друга, их нельзя отделить экспериментально, и они должны рассматриваться совместно, как единая линия.

Квантовый выход преобразования света с участием всех промежуточных переходов по порядку величины равен

$$B_{\text{л}} \sim \frac{\gamma_{\text{пер}}}{\gamma_{\text{исп}}+\gamma_{\text{б. и}}+\gamma_{\text{пер}}}\cdot\frac{\gamma_{\text{исп}}}{\gamma_{\text{исп}}+\gamma_{\text{б. и}}}. \quad (13)$$

В сложных системах перераспределения происходят очень быстро ($\gamma_{\text{пер}} \gg \gamma_{\text{исп}}+\gamma_{\text{б.и}}$), основная часть света испускается после большого числа перераспределений и поэтому контур полосы испускания не зависит от условий облучения. В таких системах, как видно из (10), преобразование без участия перераспределений, т. е. рассеяние, практически полностью потушено быстро происходящими перераспределениями. Все свечение происходит с участием перераспределений, и его квантовый выход определяется общеизвестной формулой, которая получается из (13) при $\gamma_{\text{пер}} \gg \gamma_{\text{исп}}+\gamma_{\text{б.и}}$.

Пользуясь уравнениями (8), можно определить свойства свечения, испущенного после прекращения облучения [1]. Расчеты показывают, что всякое свечение стационарного режима оканчивается послесвечением, контур и положение линий которого не зависят от условий возбуждения вещества. Все послесвечение состоит из собственных линий. Поэтому часть послесвечения, соответствующая преобразованию света без участия промежуточных процессов, по своему спектральному составу, вообще говоря, не совпадает со свечением при стационарном режиме облучения. Вместе с тем, спектр стационарного свечения, происходящего с участием перераспределений, полностью совпадает (сшит) со спектром соответствующего ему послесвечения.

В данном сообщении мы не останавливаемся на вопросе о когерентности вторичного свечения, так как признак когерентности нельзя использовать для классификации свечения. Теория и эксперимент показывают, что релеевское рассеяние (в том числе и резонансное испускание) когерентно. В то же время фотолюминесценция и комбинационное рассеяние некогерентны.

Таким образом, с точки зрения квантовой электродинамики все вторичное свечение можно разделить последовательно на две части, различающиеся по своему механизму образования и обладающие существенно различными свойствами.

Одну часть образует свечение, происходящее с участием промежуточных переходов. Для этой части свечения характерны следующие свойства: а) контур и положение линий, из которых оно состоит, не зависят от свойств облучающего света; б) уменьшение (иногда увеличение) квантового выхода всегда сопровождается соответствующим изменением интенсивности свечения; в) спектр стационарного режима совпадает со спектром послесвечения. Подобными свойствами обладают все виды свечения, которые обычно рассматриваются как фотолюминесценция. Именно поэтому в соответствии с общепринятыми представлениями эту часть вторичного свечения следует трактовать как фотолюминесценцию. Следует отметить, однако, что указанные свойства могут наблюдаться отчетливо только на линейчатых спектрах. В других случаях, когда линии перекрываются, контур и положение образующихся полос зависят как от свойств вещества, так и от свойств облучающего света. В сложных системах, где преобладающая часть свечения испускается с участием большого числа перераспределений, контур и положение полосы испускания определяются чаще всего только свойствами вещества.

Вторую часть составляет свечение, происходящее без участия промежуточных переходов. В классической теории оно рассматривается как испускание, обусловленное вынужденными колебаниями диполя. Эта часть свечения обладает следующими характерными свойствами: а) контур и положение линий зависят от спектрального состава облучающего света; б) уменьшение выхода не всегда сопровождается уменьшением интенсивности свечения; в) спектр стационарного режима, вообще говоря, не совпадает со спектром соответствующего ему послесвечения. Только в одном частном случае, а именно при облучении резонансной широкой линией это свечение обладает свойствами, внешне совпадающими со свойствами свечения с участием перераспределений.

Не делая никаких исключений, свечение, происходящее без участия промежуточных процессов, следует трактовать как релеевское и комбинационное рассеяние. С этой точки зрения резонансное испускание и часть так называемой флуоресценции разреженных паров атомов и простых молекул следует рассматривать как резонансное рассеяние.

Из (10) и (13) следует, что отношение квантового выхода фотолюминесценции $B_л$ к квантовому выходу рассеяния $B_р = B_0$ по порядку величины равно

$$\frac{B_л}{B_р} \sim \frac{\gamma_{пер}}{\gamma_{исп} + \gamma_{б.\ и}}. \qquad (14)$$

При возрастании вероятности безызлучательных переходов, как видно из (14), $B_л$ падает быстрее, чем $B_р$. Если, кроме того, учесть, что в нерезонансном случае при уменьшении $B_р$ интенсивность рассеяния сохраняется неизменной, то, применяя различные тушители, можно полностью подавить фотолюминесценцию по сравнению с рассеянием. Этим и объясняется большая практическая значимость применения признака тушения для отделения рассеяния от фотолюминесценции. Таким образом, квантовоэлектродинамическое решение задачи о преобразовании света позволяет дать теоретическое обоснование критерию тушения и установить границы его применимости.

Касаясь механизма образования вторичного свечения, С. И. Вавилов также отмечал, что фотолюминесценция отличается от рассеяния наличием промежуточных процессов. Однако подробное обсуждение этого вопроса отсутствовало.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Апанасевич П. А., Тр. Ин-та физики и математики АН БССР, вып. 2, 55 5 7); вып. 3, 140 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. Г. БАХШИЕВ

ВНУТРЕННЕЕ ПОЛЕ И СВОЙСТВА СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

В работах [1, 2] на примере ряда сложных ароматических молекул, обладающих сплошными электронными спектрами поглощения и люминесценции, было показано, что изменения интегральных вероятностей поглощения (интегралы абсорбции) и излучения (длительность возбужденного состояния) при переходе от паров к растворам могут быть количественно объяснены, если рассматривать растворители как внешнюю диэлектрическую среду, не влияющую непосредственно на вероятности переходов, а лишь изменяющую величину эффективного внутреннего поля световой волны, воздействующего на нее. Это позволяет ожидать, что по крайней мере для тех же или аналогичных объектов влияние растворителя на положение спектров может быть объяснено с той же точки зрения. К этому есть все основания, поскольку в ряде работ [3—9] обнаружены характерные зависимости положения спектров поглощения и люминесценции от физических свойств растворителя. В последнее время появилось несколько теоретических исследований [10—12], в которых сделана попытка связать положение электронных спектров молекул именно с физическими параметрами среды: диэлектрической постоянной ε и показателем преломления n. Справедливость полученных в указанных работах выражений для величины сдвига максимумов полос поглощения и излучения до сих пор экспериментально не обоснована. Причина этого состоит, как нам кажется, в следующем. При теоретическом анализе вопроса о влиянии растворителя на положение энергетических уровней молекулы рассматривались только электронные состояния, так что получаемые из расчета выражения, как это оговаривается некоторыми авторами [10, 12], относятся к сдвигу частоты, отвечающей переходу 0—0 и имеющей вполне определенный физический смысл величины, характеризующей значение энергии электронного возбуждения. В подавляющем же большинстве экспериментальных работ вследствие трудности или невозможности непосредственного определения частоты 0—0 исследуется влияние растворителя на смещение максимумов спектров поглощения и люминесценции, хотя известно, что в случае широких электронно-колебательных полос положение максимума не имеет такого определенного физического смысла, как, например, в случае узких атомных или молекулярных спектров. Более того, положение максимумов электронных спектров многоатомных органических молекул зависит от различных факторов (расстояние между электронными уровнями, совокупность вероятностей переходов между колебательными подуровнями нижнего и верхнего электронных состояний, степень выполнения принципа Франка — Кондона и т. д.), роль которых может существенно изменяться при переходе от растворителя к растворителю, осложняя явление и маскируя изучаемую закономерность.

Исходя из вышеизложенного, мы предприняли изучение зависимости положения частоты 0—0 (будем называть ее частотой чисто электронного перехода $\nu_{эл}$) ряда веществ от физических свойств растворителя, воспользовавшись выводами последних теоретических работ, посвященных за-

трагиваемому вопросу. Анализируя результаты работ [10—12] и применяя полученные в них выражения к сдвигу частоты $\Delta\nu_{эл}$, нетрудно написать следующее, несколько упрощенное выражение, связывающее красный сдвиг частоты электронного перехода относительно паров (имеется в виду наиболее распространенный случай увеличения постоянного дипольного момента растворенной молекулы при возбуждении) с диэлектрической постоянной ε и коэффициентом преломления n растворителя:

$$\Delta\nu_{эл} = \nu_{эл.\,пар} - \nu_{эл.\,раств} = \frac{1}{r^3}\left[c_1 \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} + (c_2 + fc_3)\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}\right], \qquad (1)$$

где r — радиус онзагеровской полости [13], практически равный радиусу молекулы, f — сила осциллятора рассматриваемого электронно-колебательного перехода, c_1, c_2 и c_3 — константы (константа c_1 связана с изменением постоянного дипольного момента при возбуждении, константы c_2 и c_3 — с наличием у молекулы индуцированных дипольных моментов).

Для исследования были выбраны пять ароматических соединений из группы хорошо нами изученных производных фталимида: 4-аминофталимид, 3-аминофталимид, 3-монометиламинофталимид, 3-диметиламинофталимид, 3-ацетиламинофталимид, обладающие сплошными зеркально-симметричными спектрами поглощения и люминесценции, позволяющими надежно определять частоту электронного перехода $\nu_{эл}$. У этих молекул, относящихся, согласно классификации Непорента [14], к группе молекул, обладающих модуляционными спектрами, частота $\nu_{эл}$, как известно, совпадает с точкой пересечения спектров поглощения и излучения. Ввиду высокой симметрии спектров, частота $\nu_{эл}$ определялась как среднее арифметическое из частот максимумов поглощения (ν_{ma}) и люминесценции (ν_{mf}), т. е.

$$\nu_{эл} = \frac{\nu_{ma} + \nu_{mf}}{2}.$$

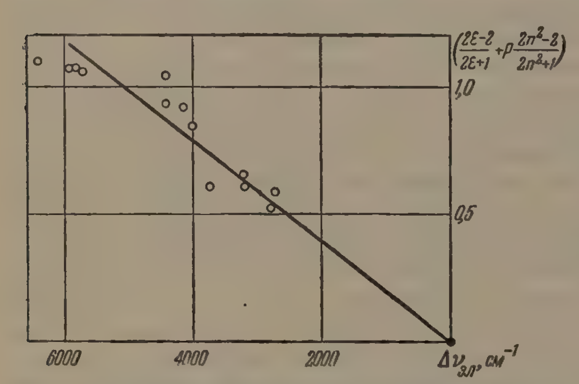


Рис. 1. График зависимости, выражаемой формулой (2), для 4-аминофталимида

В качестве растворителей использовались следующие вещества: *н.* гексан, *н.* гептан, четыреххлористый углерод, бензол, ксилол, диоксан, диэтиловый эфир, анизол, хлороформ, ацетон, изоамиловый спирт, этиловый спирт, метиловый спирт, глицерин, бутиловый спирт и вода. Данные по положению спектров поглощения и излучения в парах взяты из работы [15]*.

Прежде чем перейти к результатам опыта, несколько преобразуем формулу (1) в применении к нашему случаю. Результаты работы [1] показали, что силы осцилляторов f исследованных веществ постоянны (с точностью до 10%) при исследовании в растворителях самой различной природы. Поэтому можно принять $c_2 + fc_3 = c_4$ и переписать формулу (1) в следующем виде:

$$\Delta\nu_{эл} = \frac{c_1}{r^3}\left[\frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} + p\frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}\right], \qquad (2)$$

где

$$p = \frac{c_4}{c_1}.$$

* Отметим, что положение спектров поглощения и излучения исследуемых веществ в парах практически не зависит от температуры, что позволяет при сопоставлении с растворами (20°) пользоваться данными, полученными при температурах около 200—300°.

На рис. 1—3 приведен ход зависимости, выражаемой формулой (2) для всех исследованных веществ (значения констант c_{1/r^3} и p приведены в таблице). Точки в начале координат соответствуют парам. Как видно из рисунков, зависимость выполняется достаточно хорошо. При этом обращает на себя внимание интересный факт — постоянство константы p для всех 3-аминопроизводных фталимида. Это указывает на то, что относительный вклад в величину сдвига, связанный с изменением постоянного и индуцированных дипольных моментов, является одинаковым для всех указанных веществ. Отличие величины p у 4-аминофталимида указывает на большее, чем у 3-аминопроизводных, относительное и, по-видимому, абсолютное изменение величины постоянного дипольного момента при возбуждении. Кроме того, близость свойств 3-аминопроизводных фталимида позволяет предположить, что для всех этих веществ $c_1 = \text{const}$. В этом случае сильное различие в величине сдвигов должно быть обусловлено только отличием в размерах молекул (радиусах онзагеровской полости). В таблице приведены взятые из работы [16] данные по радиусам молекул исследованных веществ, определенных по структурным моделям (r). В соседнем столбце приведены радиусы тех же молекул (r'), рассчитанные по величине сдвига при условии $c_1 = \text{const}$, причем размер молекулы 3-аминофталимида принят за единицу.

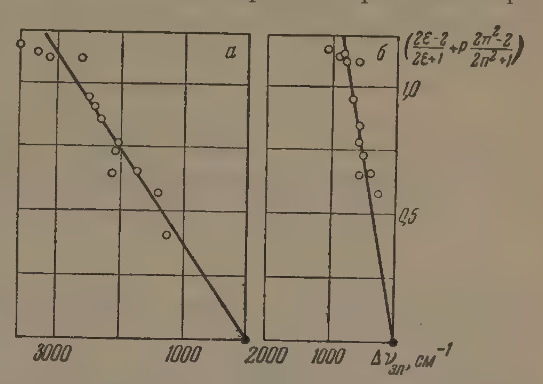


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для 3-аминофталимида (a) и 3-ацетиламинофталимида ($б$)

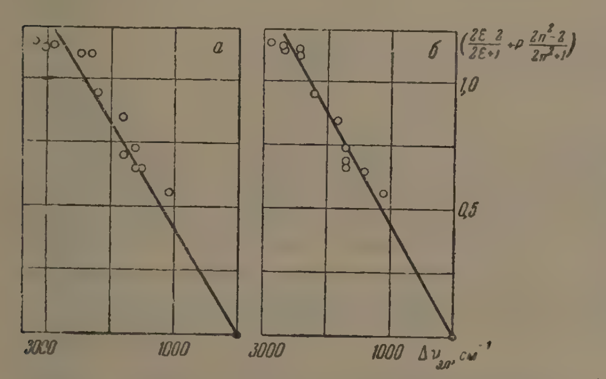


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для 3-монометиламинофталимида (a) и 3-диметиламинофталимида ($б$)

Легко видеть, что относительные размеры молекул, вычисленные по величине сдвига, хорошо согласуются с результатами, полученными из структурных моделей.

Приведенные результаты показывают, что опытные данные по смещению частот электронного перехода ряда сложных ароматических соединений в растворах находятся в хорошем согласии с выводами теории, связывающей величину сдвига с физическими параметрами растворителя.

Вещество	c_1/r^3, см$^{-1}$	c_4/r^3, см$^{-1}$	p	r, Å	r', Å
3-аминофталимид	2800	1400	0,50	3,8	3,8
3-монометиламинофталимид	2250	1150	0,51	3,9	4,1
3-диметиламинофталимид	2250	1150	0,51	3,9	4,1
3-ацетиламинофталимид	770	390	0,51	5,0	5,3
4-аминофталимид	5150	1900	0,37	—	

Отметим здесь, что положение максимумов поглощения и люминесценции исследованных веществ в закономерность, выражаемую формулой (2), укладываются значительно хуже.

Гос. оптический
институт им. С. И. Вавилова

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, 5, 634 (1958)
2. Бахшиев Н. Г., Оптика и спектроскопия, 5, 646 (1958).
3. Margulies P., Acta phys. polon., 18, 292 (1950).
4. Ungnade H., J. Amer. Chem. Soc., 75, 432 (1953).
5. Forster L., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1417 (1955).
6. Brooker L., Keyes G., Heseltine D., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5350 (1951).
7. Lippert E., Moll F., Z. Electrochem., 88, 718 (1954).
8. Клочков В. П., Оптика и спектроскопия, 1, 546 (1956).
9. Bayliss N., J. Chem. Phys., 18, 292 (1950).
10. Bayliss N., Mc Rae E., J. Phys. Chem., 58, 1002 (1954).
11. Ooshika I., J. Phys. Soc. Japan, 9, 594 (1954).
12. Mc Rae E., J. Phys. Chem., 61, 562 (1957).
13. Onsager L., J. Amer. Chem. Soc., 58, 1986 (1936).
14. Непорент Б. С., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 172 (1951); Изв. АН СССР. Сер. физ., 25, 533 (1951).
15. Клочков В. П., Ж. физ. химии, 29, 1432 (1955).
16. Борисевич Н. А., Диссертация.— ГОИ, 1954.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. Г. БАХШИЕВА

В. В. Зелинский.— Очень интересная работа, доложенная Н. Г. Бахшиевым, вызывает некоторые замечания.

Поскольку изменения положений спектров флуоресценции при переходе от растворителя к растворителю у производных фталимида сильно зависят от структуры фталимидов и не зависят от положения максимумов спектров флуоресценции данного вещества в различных растворителях, то надо полагать, что действие растворителя заключается в каких-то изменениях в структуре молекул. При этом спектры флуоресценции и поглощения изменяются при переходе от растворителя к растворителю по-разному; часто имеет место сдвиг спектров в противоположные стороны. Это заставляет думать, что влияние растворителя на структуру молекулы не только приводит к изменениям частоты электронного перехода, но и изменяет равновесные расстояния.

Принятие частоты электронного перехода в качестве критерия изменений, происходящих со спектрами, обеднит информацию, которую могут доставить спектры поглощения и флуоресценции об изменениях в молекуле растворенного вещества. Приводимая зависимость частоты электронного перехода от диэлектрической постоянной может быть кажущейся и происходить от того, что величина диэлектрической постоянной определяется теми же элементарными диполями и теми же поляризуемостями отдельных связей, которые определяют и действие растворителей на спектры поглощения и флуоресценции, но которые, однако, могут быть и так скомбинированы, что действие на спектры остается неизменным, а макрохарактеристика растворителя — диэлектрическая постоянная — изменяется. Действительно, в нашем докладе на настоящем Совещании мы приводили данные, показывающие, что при резком изменении диэлектрической постоянной частота электронного перехода может и не изменяться совсем. Следовательно, сама по себе величина диэлектрической постоянной не определяет частоты электронного перехода.

Н. Г. Бахшиев. — Тот факт, что действие растворителя может не ограничиваться только изменением положения частоты $\nu_{эл}$, совершенно очевиден и подтверждается нашими же данными. Вместе с тем первый этап работы по изучению влияния растворителя на спектры должен заключаться в исследовании изменения положения электронных уровней, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями диэлектрического характера, которые, как показывают результаты многочисленных работ, являются наиболее общим типом взаимодействий в растворах, вызывающих смещение спектров растворенных молекул.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. Г. ПИКУЛИК и М. А. СОЛОМАХО

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ У НЕКОТОРЫХ ФТАЛИМИДОВ

В монографии Степанова [1] проведен обзор многочисленных экспериментальных работ по влиянию температуры на электронные спектры сложных молекул. Из результатов этих работ следовало, что положение полос сложных молекул слабо зависит от температуры. Однако впоследствии установлено, что у растворов фталимидов при изменении температуры среды от $+20°$ до $\sim +250°$ [2, 3], а также от $+20°$ до $-196°$ [4] наблюдается значительное смещение спектров испускания. В последнем случае смещение может быть сравнимо с полушириной полосы. Таким образом, представление о слабой зависимости спектров растворов сложных молекул от температуры нуждается в пересмотре. Необходимо изучение температурных зависимостей электронных спектров растворов сложных молекул в широком интервале температур.

Смещение спектров испускания в коротковолновую область при повышении температуры среды [2] может быть вызвано разными причинами. Спектры флуоресценции растворов сложных молекул почти всегда расположены в более длинноволновой области, чем спектры флуоресценции паров этих веществ. Сдвиг спектров испускания в коротковолновую сторону при повышении температуры среды может быть связан с ослаблением влияния растворителя. В этом случае смещение полосы поглощения также будет определяться ослаблением внешних воздействий на молекулу [5] и, так же как у спектров испускания, будет направлено в коротковолновую сторону, т. е. к спектрам паров этих соединений.

Теория контура спектральных полос сложных молекул, развиваемая Степановым для изолированных молекул [1, 6], предсказывает смещение максимума спектра испускания в коротковолновую сторону при повышении температуры. Однако это смещение определяется свойствами самой молекулы, а не внешними воздействиями на нее. Согласно теории, полоса поглощения при повышении температуры должна смещаться навстречу полосе флуоресценции, т. е. в длинноволновую сторону относительно своего начального положения.

Для выяснения причин температурного смещения спектральных полос растворов нами изучены спектры поглощения и испускания некоторых фталимидов (3-аминофталимид, 3-монометиламинофталимид, 4-аминофталимид, 4-амино-N-метилфталимид) в высококипящих растворителях (глицерин, бензиловый спирт, изобутиловый спирт, циклогексанол, ацетоуксусный эфир, этиловый эфир бензойной кислоты, дибутилфталат, вазелиновое масло). Спектры флуоресценции исследовались на фотоэлектрической установке, собранной на основе стеклянного монохроматора УМ-2, спектры поглощения — на спектрофотометре СФ-4.

Как видно из рис. 1, у 3-аминофталимида в циклогексаноле при изменении температуры среды от $+30°$ до $+150°$ наблюдается значительное смещение полос поглощения и испускания. Одновременный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции в коротковолновую сторону при повышении температуры дает основание считать, что это явление обязано ослаблению влияния растворителя на молекулу. Подобное смещение

7*

спектральных полос наблюдалось для всех веществ в остальных растворителях, кроме вазелинового масла.

Влияние температуры среды на положение полос зависит от их начального спектрального положения для данного растворителя. Например, у 3-аминофталимида в циклогексаноле при +30° (рис. 1) максимум флуоресценции находится при 20 300 см⁻¹, а поглощения — при 25 600 см⁻¹.

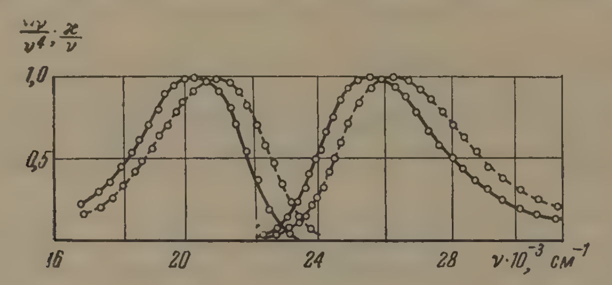


Рис. 1. Спектры флуоресценции и поглощения 3-аминофталимида в циклогексаноле при +30° (сплошная линия) и +150° (пунктир)

Смещение полос при повышении температуры среды до +150° составляет, соответственно, 800 и 700 см⁻¹. Для этого же соединения в вазелиновом масле (рис. 2), где максимумы спектров расположены в более коротковолновой области ($\nu_{max}^{фл} = 23\,400$ см⁻¹; $\nu_{max}^{погл} = 27\,000$ см⁻¹), при нагревании среды до +155° смещение полос незначительно.

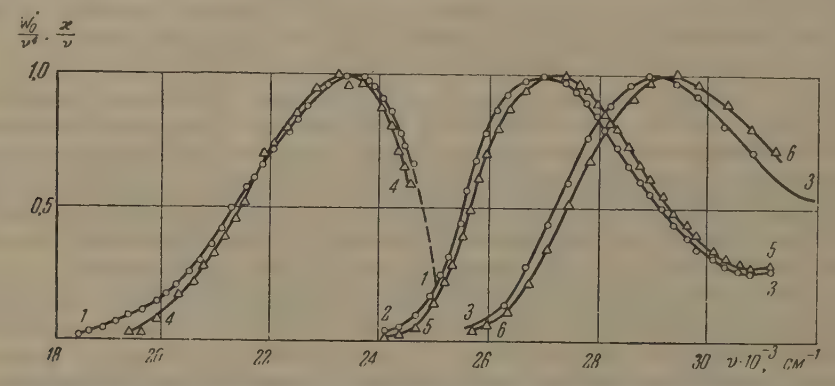


Рис. 2. Спектры флуоресценции и поглощения 3-аминофталимида (*1*, *2*, *4* и *5*) и спектры поглощения 4-амино-N-метилфталимида (*3* и *6*) в вазелиновом масле при +20° (*1*, *2*, *3*), +155° (*4*, *5*) и +180° (*6*)

На рис. 2 приведены также спектры поглощения 4-амино-N-метилфталимида в вазелиновом масле при разных температурах, иллюстрирующие тот же факт. Для получения максимальной величины смещения спектров растворы подогревались почти до температур их кипения *, поэтому спектры в различных растворителях сняты при разных конечных температурах. Для сравнения смещения спектров в разных растворителях средняя величина сдвига максимумов полос поглощения и испускания $\nu_{ср} = \frac{\Delta\nu_{max}^{фл} + \Delta\nu_{max}^{погл}}{2}$ (в некоторых случаях только $\Delta\nu_{max}^{фл}$), отнесена к температурному интервалу, в котором рассмотрено смещение. Полученные коэффициенты $\Delta\nu_{ср}/\Delta T$ в зависимости от растворителя представлены на рис. 3 (*I* — 4-амино-N-метилфталимид и 4-амино-

* Отсутствие разложения вещества проверялось сравнением спектров после охлаждения исследуемого раствора.

фталимид, *II* — 3-аминофталимид, *III* — 3-монометиламинофталимид). Растворители по оси частот расположены в соответствии с частотами максимума флуоресценции 3-аминофталимида. Указанная шкала растворителей отражает уменьшение сдвига спектров растворителем по отношению к спектру флуоресценции пара этого вещества. Такая последовательность растворителей по влиянию на спектры при +20° сохраняется и для остальных веществ. Как видно из рис. 3, зависимости $\Delta\nu_{ср}/\Delta T$ от относительного положения спектров в данном растворителе при +20° (сплошные линии) характеризуются уменьшением смещения спектральных полос при приближении спектров флуоресценции в данной среде при +20° к спектрам флуоресценции соответствующего пара. Исключением является значение $\Delta\nu_{ср}/\Delta T$ для глицерина, у которого оно во всех случаях меньше чем в ацетоуксусном эфире.

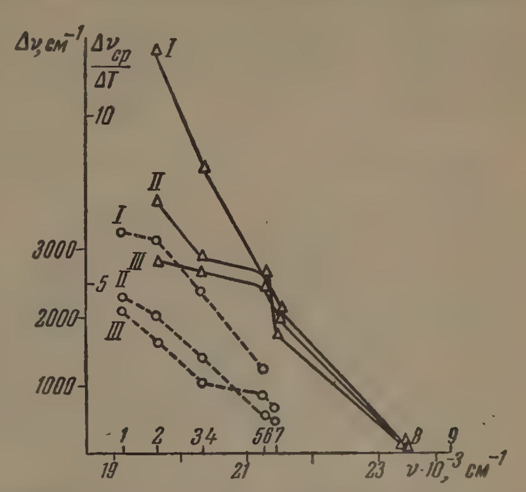


Рис. 3. Зависимость величин температурного смещения спектров производных фталимида $\Delta\nu_{ср}/\Delta T$ и $\Delta\nu$ от относительного положения спектра флуоресценции в данном растворителе при + 20°: *1* — глицерин, *2* — бензиловый спирт, *3* — изобутиловый спирт, *4* — циклогексанол, *5* — ацетоуксусный эфир, *6* — этиловый эфир бензойной кислоты, *7* — диметилфталат, *8* — вазелиновое масло, *9* — пары

Таким образом, повышение температуры среды может привести к заметному смещению спектров фталимидов в том случае, если до нагревания спектры в рассматриваемом растворителе сдвинуты относительно своего положения для паров на значительную величину. Эффективность температурного смещения полос для данного вещества зависит от их спектрального положения при комнатных температурах. Наблюдаемое влияние температуры на спектры сводится прежде всего к изменению влияния растворителя на молекулу.

Следует отметить, что указанные закономерности действуют в ограниченной области температур.

Смещение спектральных полос фталимидов в интервале + 20°÷ —196° носит иной характер. Одновременное изучение спектров поглощения и испускания проведено только для растворов в этиловом спирте, так как применявшиеся растворители при низких температурах представляют собой растрескавшуюся непрозрачную массу. На рис. 4 приведены спектры флуоресценции и поглощения 3-монометиламинофталимида. Как видно из рисунка, при изменении температуры от +20° до —196° происходит смещение максимума полосы поглощения в область меньших частот. Полоса испускания при этом смещается в область больших частот*. Таким образом, максимумы полос поглощения и испускания смещаются навстречу друг другу**. То же наблюдается для всех веществ в этиловом спирте и, по-видимому, может иметь место во всех применявшихся растворителях, так как для этих сред спектры испускания при понижении температуры всегда смещаются в коротковолновую сторону. Следует отметить, что при изменении температуры от ~ +200° до —196° как у спект-

* В этом случае также наблюдается зависимость смещения максимума полосы испускания от ее положения при +20°. Для наших растворителей эта зависимость представлена на рис. 3 (пунктирные кривые).

**Аналогичное явление наблюдалось для некоторых акридинов [7].

ров флуоресценции, так и у спектров поглощения происходит уменьшение полуширин полос.

Наблюдаемые закономерности смещения спектров фталимидов при изменении температуры среды от +20° до —196° можно качественно представить на одномерной модели потенциальных кривых. Эта модель уже использовалась для объяснения закономерностей влияния растворителя на спектры [8]. На рис. 5 представлены потенциальные кривые основ-

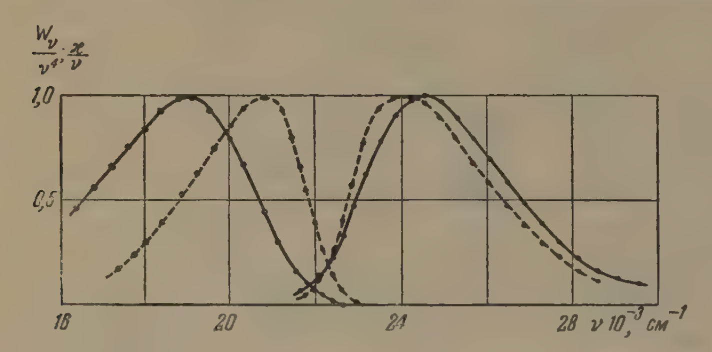


Рис. 4. Спектры флуоресценции и поглощения 3-монометиламинофталимида в этиловом спирте при —20° (сплошная линия) и —196° (пунктир)

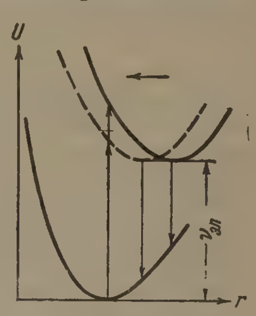


Рис. 5

ного и возбужденного состояния, сдвинутые друг относительно друга вследствие различия обобщенных равновесных радиусов нижнего и верхнего электронных состояний: r_0 и r_0^*. Вертикальный переход из минимума нижней кривой соответствует максимуму полосы поглощения, и, аналогично, вертикальный переход из минимума верхней кривой отвечает максимуму полосы испускания. Расстояние между минимумами потенциальных кривых определяет частоту электронного перехода.

Смещение полос поглощения и испускания навстречу друг другу при изменении температуры среды соответствует перемещению верхней потенциальной кривой относительно нижней по горизонтали влево, т. е. уменьшению разности между равновесными радиусами верхнего и нижнего электронных состояний. Очевидно, максимум поглощения смещается к меньшим частотам, максимум излучения — к большим. В этом случае, согласно схеме, при смещении полос навстречу друг другу должна сохраняться неизменной частота электронного перехода. Как видно из рис. 4, точки пересечения полос поглощения и испускания (соответствующие наиболее вероятному положению $\nu_{эл}$) при +20° и —196° смещены относительно друг друга. Для выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие изучения спектров поглощения при низких температурах в различных средах.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Зелинскому, А. Н. Севченко и Б. И. Степанову за ценные замечания.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.—Изд. АН БССР, 1956.
2. Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, 2, 676 (1957).
3. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., Клочков В. П., Мотовилов О. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 674 (1954).
4. Зелинский В. В., Колобков В. П., Тезисы VI Совещания по люминесценции в Ленинграде (молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ), 23 (1958).
5. Клочков В. П., Ж. физ. химии, 29, 1432 (1955).
6. Казаченко Л. П., Степанов Б. И., Оптика и спектроскопия, 2, 339 (1957).
7. Левшин В. Л., Тарасова Т. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 573 (1951).
8. Зелинский В. В., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Оптика и спектроскопия, 2, 402, 405 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Ю. И. ЧЕКАЛИНСКАЯ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ОБЪЕКТОВ

1. При решении разнообразных вопросов приходится исследовать спектры и другие оптические характеристики порошкообразных люминесцирующих объектов. Порошкообразное состояние люминофоров сильно усложняет изучение их оптических свойств, так как внутри порошка происходит многократное рассеяние возбуждающего излучения и люминесценции. Оптические свойства порошков люминофоров зависят не только от величин, характеризующих вещество в сплошном состоянии (коэффициента поглощения, энергетического выхода, длительности свечения), но и от размеров частиц, свойств связующей среды, степени упаковки и других факторов. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать многократное рассеяние света. Многие авторы пренебрегают влиянием рассеяния как несущественным фактором, но не обосновывают это ни экспериментально, ни теоретически. Возможно, что в ряде случаев рассеяние сочетается с другими явлениями, но и тогда для выяснения их механизма необходимо отделить эффект, связанный с рассеянием.

Настоящее сообщение посвящено вопросам учета влияния рассеяния на оптические свойства порошкообразных люминесцирующих объектов. Для установления зависимости интенсивности люминесценции от параметров светорассеивающего слоя можно использовать, в частности [1,2], модель светорассеивающего слоя, предложенную в работах Антонова—Романовского, Гирина и Степанова и Бодо. Согласно этой модели, светорассеивающий слой рассматривается как система элементарных слоев, толщина которых соответствует средним размерам частиц, а коэффициент поглощения равен коэффициенту поглощения вещества в сплошном состоянии.

Пользуясь этой моделью и учитывая инвариантность свойств светорассеивающего слоя по отношению к добавлению элементарного слоя [1], можно получить следующие выражения для интенсивности люминесценции плоского порошкообразного слоя:

$$I_N^{(1)} = I_0 \frac{\gamma\varphi(\nu')(b-1)(1-R_\infty)(b'+R'_\infty)}{2(b^{2N}-R_\infty^2)(b'^{2N}-R'^2_\infty)} \begin{vmatrix} \frac{b^N-b'^N}{b-b'}, & R_\infty b'^N + R'_\infty b^N \\ \frac{(bb')^N-1}{bb'-1}, & (bb')^N + R_\infty R'_\infty \end{vmatrix}, \qquad (1$$

$$I_N^{(2)} = I_0 \frac{\gamma\varphi(\nu')(b-1)(1-R_\infty)(b'+R'_\infty)}{2(b^{2N}-R_\infty^2)(b'^{2N}-R'^2_\infty)} \begin{vmatrix} \frac{(bb')^N-1}{bb'-1}, & R_\infty b'^N + R'_\infty b^N \\ \frac{b^N-b'^N}{b-b'}, & (bb')^N + R_\infty R'_\infty \end{vmatrix}. \qquad (2)$$

Здесь I_0 — поток излучения, падающего сверху на слой; $I_N^{(1)}$ и $I_N^{(2)}$ — потоки люминесценции, выходящие из слоя соответственно по направлению и навстречу падающему излучению; N — число слоев, γ — энергетический выход, $\varphi(\nu')$ — функция, характеризующая распределение энергии по

спектру люминесценции; R_∞ и R'_∞ — коэффициенты отражения возбуждающего излучения и люминесценции от бесконечно толстого слоя; b и b' — параметры светорассеивающего слоя *. Согласно Стоксу [3], R_∞ и b равны:

$$R_\infty = \frac{1}{2R_1}(1 - T_1^2 + R_1^2 - \Delta), \qquad b = \frac{1}{2T_1}(1 + T_1^2 - R_1^2 + \Delta). \tag{3}$$

Здесь

$$\Delta = \sqrt{(1 + R_1 + T_1)(1 - R_1 + T_1)(1 + R_1 - T_1)(1 - R_1 - T_1)},$$

где

$$R_1 = r_0 + \frac{(1-r_0)^2 r_0 e^{-2kl}}{1 - r_0^2 e^{-2kl}} \text{ и } T_1 = \frac{(1 - r_0)^2 e^{-kl}}{1 - r_0^2 e^{-2kl}}$$

— коэффициенты отражения и пропускания одного слоя, l — толщина слоя, соответствующая средним размерам частиц; k — коэффициент поглощения диспергированного вещества, r_0 — коэффициент отражения на границе: связующая среда — диспергированное вещество.

Формулы (1) и (2)** дают зависимость потоков люминесценции от параметров светорассеивающего слоя: коэффициентов поглощения возбуждающего излучения (k) и люминесценции (k'), размеров частиц, показателей преломления диспергированного вещества и связующей среды. Зная исходные константы и истинный спектр люминесценции, можно предсказать спектр люминесценции порошкообразного люминофора и его изменение при любых изменениях параметров. Они позволяют также решить обратную задачу — найти истинный спектр и энергетический выход люминесценции вещества по измеренному спектру и техническому выходу порошка.

Если люминесценция не поглощается, то (1) и (2) принимают следующий вид:

$$I_N^{(1)} = I_0 \frac{\gamma\varphi(\nu')(1 - R_\infty)}{2[1 + (N-1)r'](1 - R_\infty^2 b^{-2-N})}\Big\{(1 - b^{-N})(1 - R_\infty b^{-N}) + $$

$$+ 2r'\left[\frac{(1 - b^{-N})(b^{-1} + R_\infty b^{-N}) - Nb^{-N}(1 - b^{-1})(1 + R_\infty)}{(1 - b^{-1})}\right]\Big\}, \tag{4}$$

$$I_N^{(2)} = I_0 \frac{\gamma\varphi(\nu')(1 - R_\infty)(1 - b^{-N})}{1 + R_\infty b^{-N}} - I_N^{(1)}, \tag{5}$$

где $r' = \frac{2r'_0}{1 + r'_0}$. Исследование зависимостей (1), (2), (4) и (5) приходится проводить путем численных расчетов. Формулы (1) и (2) отличаются местами элементов в первом столбце, что облегчает табулирование.

Рассмотрим здесь зависимости потоков люминесценции лишь от некоторых параметров светорассеивающего слоя [1].

2. Зависимость потоков люминесценции от числа элементарных слоев для двух значений коэффициента отражения на границе частицы представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что поток люминесценции, выходящий из слоя вверх, с увеличением числа слоев N всегда увеличивается, стремясь к предельному значению, а поток, выходящий из слоя вниз, вначале увеличивается, достигает наибольшего значения, а затем убывает. Для сред с малым значением коэффициента r_0 ($r_0 = 0{,}01$) число элементарных слоев, при котором достигается максимум, больше, чем для сред с большим значением r_0. Максимум потока люминесценции смещается в сто-

* Штрихами обозначены величины, относящиеся к люминесценции.

** Эти выражения можно использовать для расчета потоков люминесценции стопы пластинок.

рону меньших значений N с увеличением $k'l$. Если излучение полностью поглощается в верхнем элементарном слое, то максимум отсутствует.

Из рис. 1 следует, кроме того, что поток, выходящий из люминесцирующего слоя навстречу возбуждающему излучению, всегда больше потока, выходящего по направлению падающего.

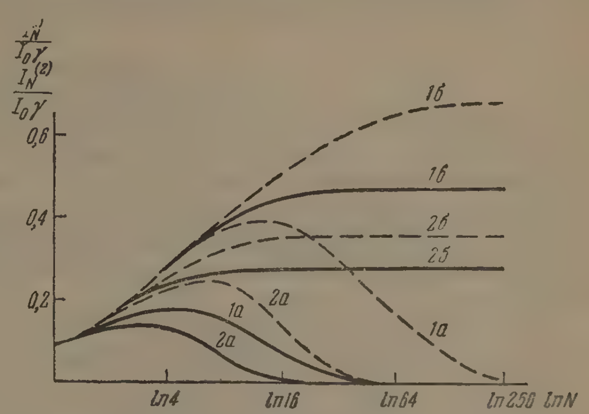


Рис. 1. Зависимость потоков люминесценции от числа элементарных слоев при $kl = 0{,}2$; $r_0 = r_0' = 0{,}2$ (сплошные линии) и $r_0 = r_0' = 0{,}01$ (пунктир): *а* — $I_N^{(1)}$, *б* — $I_N^{(2)}$; *1* — $k'l = 0{,}005$; *2* — $k'l = 0{,}1$

3. На рис. 2 изображены кривые зависимости потока люминесценции бесконечно толстого слоя от размеров частиц при $k = 1000$ см$^{-1}$ и различных значениях k'. При наличии реабсорбции ($k' \neq 0$) и $k > k'$ с увеличением размеров частиц поток вначале увеличивается, достигает максимума, а затем медленно убывает. Следовательно, размельчение люминофора в некоторых случаях может привести не только к ослаблению яркости, обычно наблюдаемому на опыте [4, 5], но иногда и к усилению яркости

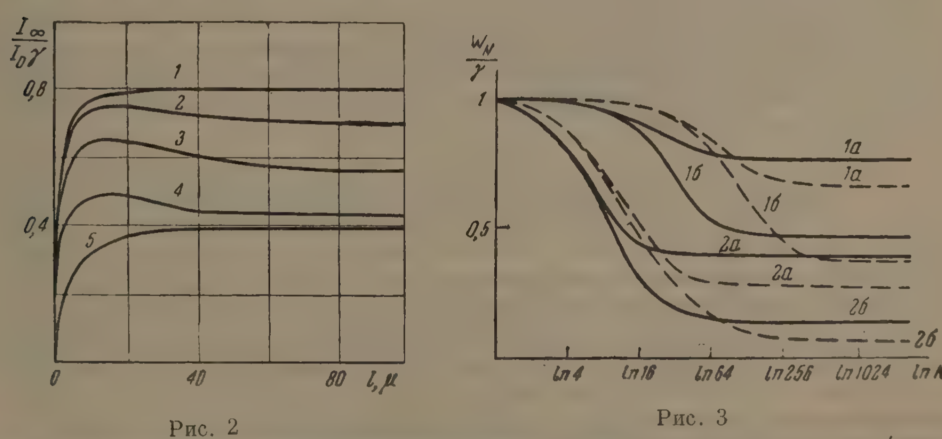


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость потока люминесценции от размеров частиц при $r_0 = r_0' = 0{,}2$: *1* — $k' = 0$, *2* — $k' = 0{,}001\,k$, *3* — $k' = 0{,}01\,k$, *4* — $k' = 0{,}1\,k$, *5* — $k' = k$, $k = 1000$ см$^{-1}$

Рис. 3. Зависимость технического выхода от числа элементарных слоев при $r_0 = 0{,}2$ (сплошные линии) и $r_0 = 0{,}01$ (пунктир): *а* — $kl = 0{,}1$; *б* — $kl = 0{,}005$; *1* — $k'l = 0{,}005$; *2* — $k'l = 0{,}1$

вследствие рассеяния. При отсутствии реабсорбции увеличение размеров частиц всегда сопровождается увеличением яркости свечения бесконечно толстого слоя.

Хотя рассеяние играет определенную роль в изменении яркости свечения при размельчении, однако в ряде случаев наблюдаемые изменения нельзя объяснить только рассеянием. Так, например, сильное уменьшение яркости при размельчении фосфора $NaCl \cdot TlCl$ [4] не может быть обусловлено только рассеянием, но объясняется и другими причинами.

Рассмотренные зависимости находятся в соответствии с экспериментальными и теоретическими данными Иванова [6].

Выяснение влияния различных параметров на интенсивность свечения порошкообразных объектов дает возможность определить условия наиболее рационального их использования [6].

4. Технический выход слоя конечной толщины равен

$$W_N = \frac{I_N^{(1)} + I_N^{(2)}}{I_0(1 - R_N - T_N)},$$

где R_N и T_N— коэффициенты отражения и пропускания слоя для возбуждающего излучения. Зависимость W_N от числа элементарных слоев изображена на рис. 3, из рассмотрения которого следует:

1) с увеличением толщины технический выход уменьшается, стремясь к пределу, соответствующему техническому выходу бесконечно толстого слоя;

2) технический выход слабо рассеивающих слоев ($r_0 = 0{,}01$) конечной толщины больше технического выхода сильно рассеивающих ($r_0 = 0{,}2$) слоев (для бесконечно толстых слоев — наоборот);

3) для слабо рассеивающих сред технический выход слоев конечной толщины очень сильно зависит от $k'l$ и при малом числе слоев почти не зависит от kl. В сильно рассеивающих средах зависимость от kl проявляется сильнее, особенно в области больших $k'l$.

Полученные результаты показывают, что рассеяние может существенно влиять на оптические свойства порошкообразных люминофоров и, следовательно, его необходимо учитывать. Изменяя свойства связующей среды и размеры частиц, можно добиться наиболее эффективного использования люминофоров.

5. Люминесцирующий слой обычно наносится на подложку, которая влияет на характер свечения. Коэффициенты отражения подложки для возбуждающего излучения и люминесценции не равны. Учитывая многократные отражения возбуждающего излучения и люминесценции от подложки, можно получить:

$$I_N = I_N^{(2)} + I_N^{(1)} \frac{T_N R}{1 - R_N R} + \frac{[I_N^{(2)} T_N R + I_N^{(1)}(1 - R_N R)] T'_N R'}{(1 - R_N R)(1 - R'_N R')}, \tag{6}$$

где R и R' — коэффициенты отражения от подложки соответсвено возбуждающего излучения и люминесценции.

Покрытия, одинаково хорошо отражающие в достаточно широкой области спектра, обычно отсутствуют. Исследование (6) показывает, что в большинстве случаев (а при отсутствии реабсорбции всегда) более выгодна подложка, хорошо отражающая люминесценцию.

В заключение приношу глубокую благодарность Б. И. Степанову за руководство работой и ценные советы.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Степанов Б. И., Чекалинская Ю. И., Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, вып. 2, 19 (1957); Чекалинская Ю. И., Тр. ин-та физ. и матем. АН БССР, вып. 2, 38 (1957).
2. Bodo Z., Hangoś I., Acta Phys. Acad. scient. Hung., **5**, 295 (1955).
3. Stokes G., Math. and Phys. Papers., **4**, 145 (1904).
4. Клемент Ф. Д., Гиндина Р. И., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, **4**, 3 (1956).
5. Левшин В. Л., Вейц И. В., Ж. эксперим. и теор. физ., **20**, 411 (1950).
6. Иванов А. П., Оптика и спектроскопия, **4**, 225 и 236 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. М. САМСОН

РЕЗОНАНСНОЕ СВЕЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНЕЧНЫХ ОБЪЕМАХ

Вторичные процессы поглощения и испускания, происходящие в объеме с исследуемым веществом, влияют на интенсивность, выход, форму линии, скорость затухания и другие спектроскопические характеристики выходящего излучения. Такое влияние сильно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных.

В лабораторных условиях влияние вторичных процессов можно свести к минимуму, исследуя вещество в малых объемах или в малой концентрации. Однако это связано с уменьшением интенсивности свечения, что не всегда целесообразно. В некоторых случаях (распространение излучения через атмосферу, свечение звезд [1,2], моря) такой способ устранения влияния вторичных процессов невозможен.

Изучению явления распространения излучения в объемах конечных размеров посвящено много работ. Большие успехи достигнуты астрофизиками [1—2], однако многие стороны этого явления все еще недостаточно изучены.

В настоящей работе получено более общее интегро-дифференциальное уравнение для объемов любой формы, которое позволяет учесть влияния вынужденного испускания и теплового фона и наличие неоптического возбуждения. Решение уравнения для частных случаев даст возможность оценить степень влияния вторичных процессов поглощения и испускания на спектроскопические характеристики резонансного свечения.

Если известно количество возбужденных и невозбужденных частиц (испускательная и поглощательная способности) в каждой точке, то можно определить все спектроскопические характеристики излучения. Нелинейное интегро-дифференциальное уравнение для числа возбужденных частиц в каждой точке можно получить из обычного соотношения, применимого для системы частиц с двумя уровнями энергии [3]:

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2[A + 2B(u_1 + u_2 + u_3) + d_{21} + d_{12}] + n[B(u_1 + u_2 + u_3) + d_{12}]. \quad (1)$$

Здесь n_2 — плотность возбужденных частиц, n — полная плотность, t — время, A и B — коэффициенты Эйнштейна, d_{21} и d_{12} — вероятности неоптических переходов. Через u_1, u_2 и u_3 обозначены плотности излучения, обусловленного тепловым фоном, внешним источником и свечением вещества в объеме. Они зависят от координат (см. [4]).

В случае, если неоптическое и тепловое возбуждение малы по сравнению с возбуждением от внешнего источника и можно пренебречь вынужденным испусканием, то решением уравнения является выражение

$$y(\rho_0, \theta) = \gamma \int_{-\infty}^{\theta} e^{-(\theta-\theta')} w(\theta')\, d\theta' \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\gamma^i (\theta-\theta')^i}{i!} \Phi_i(\rho_0). \quad (2)$$

Здесь

$$y = \frac{n_2}{n}; \quad \gamma = \frac{A}{A + d_{21}}; \quad \theta = (A + d_{21})\, t. \quad (3)$$

Переменная ρ представляет произведение радиуса-вектора точки объема на коэффициент поглощения $\varkappa_0$, γ — квантовый выход элементарного объема, $w(\theta)$ равно (с точностью до постоянной) мощности испускания источника света. Значения Φ_i определяются следующим образом:

$$\Phi_0(\rho_0) = \Phi(\rho_0); \quad \Phi_i(\rho_0) = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{V'} \Phi_{i-1}(\rho) \frac{e^{-|\rho-\rho_0|}}{|\rho-\rho_0|^2} dV'. \tag{4}$$

Величина $\Phi(\rho)$ равна отношению плотности радиации от внешнего источника, ослабленной поглощением внутри объема, к плотности неослабленного излучения.

Формула (2) дает количество возбужденных частиц в точке ρ_0 в момент θ. Различные частные случаи (разгорание, затухание, стационарный режим) характеризуются соответствующим видом w (θ). В частности, для стационарного режима $(w(\theta) = w_0)$ из (2) следует

$$y(\rho_0) = \gamma w_0 [\Phi_0 + \gamma\Phi_1 + \gamma^2\Phi_2 + \gamma^3\Phi_3 + \ldots] = \gamma w_0 \sum_{i=0}^{\infty} \gamma^i \Phi_i. \tag{5}$$

Каждый член ряда (5) имеет вполне определенный физический смысл, а именно: первый член ряда Φ_0 пропорционален плотности излучения,

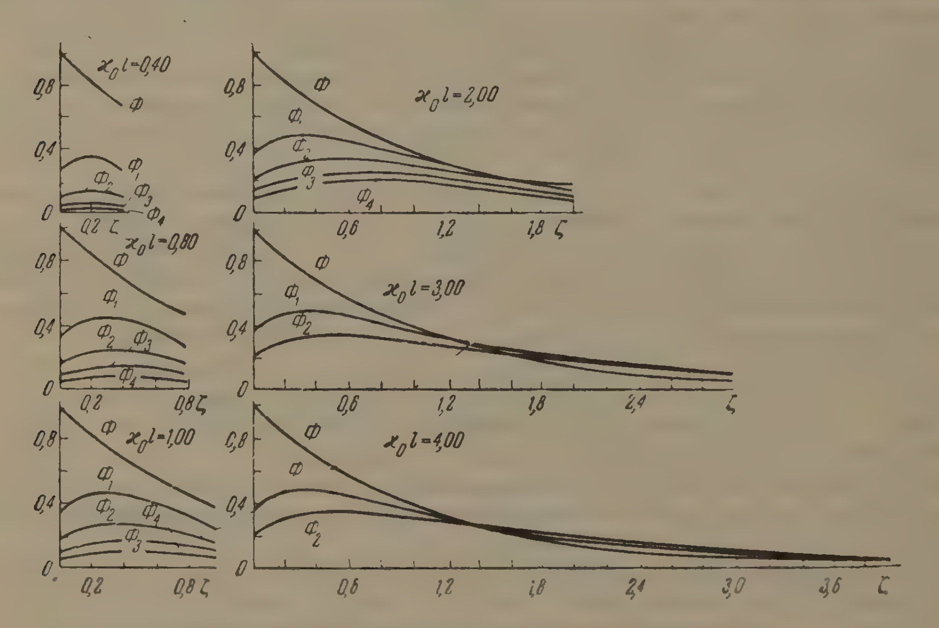


Рис. 1. Кривые зависимости плотности излучения различных порядков от оптической глубины

пришедшего извне в данную точку ρ_0; второй член ряда $\gamma\Phi_1$ — плотности первичной люминесценции, т. е. излучения, обусловленного испусканием частиц, возбужденных внешним излучением; третий член ряда $\gamma^2\Phi_2$ — плотности вторичной люминесценции, т. е. излучения, обусловленного испусканием частиц, возбужденных первичной люминесценцией, и т. д.

На рис. 1 приведены значения Φ_i для плоскопараллельного слоя при облучении его перпендикулярным пучком света [4]. Кривые построены по данным численного интегрирования для нескольких оптических толщин слоя: $\varkappa_0 l$ — 0,40; 0,80; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 (l — геометрическая толщина слоя). По оси абсцисс отложены оптические глубины ζ. Из рисунка видно, что все кривые (кроме Φ) имеют максимум, приходящийся на переднюю половину слоя. С увеличением оптической толщины слоя величина и

положение максимума стремятся к предельным значениям, соответствующим $\varkappa_0 l = \infty$. Из рис. 1 видно также, что при малых оптических толщинах ($\varkappa_0 l$ = 0,40; 0,80; 1,00) значение плотности первичной люминесценции в каждой точке меньше плотности радиации от внешних источников, значение плотности вторичной люминесценции меньше первичной, третичной — меньше вторичной и т. д. При больших оптических толщинах и при достаточно высоких γ плотность излучения предыдущего порядка может быть меньше плотности излучения последующего порядка.

Если известны Φ_i (ζ), то можно найти, согласно (5), суммарную плотность люминесценции ($\sum\limits_{i=1}^{\infty} \gamma^i \Phi_i$), а также количество возбужденных частиц ($\sum\limits_{i=0}^{\infty} \gamma^i \Phi_i$) при любом значении γ. На рис. 2 приведены в относительных единицах распределение возбужденных частиц по глубине слоя при различных $\varkappa_0 l$ и γ. Как видно из рис. 2, при больших γ кривые имеют пристеночный максимум, величина которого растет с увеличением толщины слоя. Даже при $\gamma = 0{,}2$ распределение возбужденных частиц довольно сильно отличается от распределения при отсутствии вторичных процессов (на рисунке оно соответствует экспоненте 0,0). Превышение действительного числа возбужденных частиц над числом, соответствующим непосредственному возбуждению внешним источником, даже при $\varkappa_0 l = 0{,}40$ и $\gamma = 0{,}20$ составляет около 10%. При увеличении толщины слоя эта разница сильно увеличивается. При значительных $\varkappa_0 l$ плотность внешней радиации (а следовательно, и количество частиц, возбужденных этой радиацией) в точках вблизи задней стенки слоя составляет ничтожную долю от полной плотности даже при средних значениях γ.

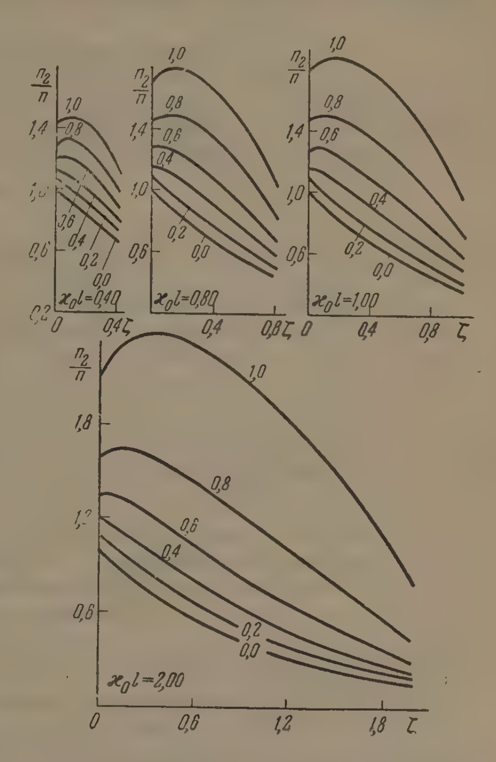


Рис. 2. Распределение возбужденных частиц по глубине слоя. Цифры на кривых соответствуют значениям γ

Согласно (2), распределение возбужденных частиц и, следовательно, интенсивность выходящего излучения сложным образом зависят от времени. Анализ формулы (2) показывает, например, что закон затухания свечения зависит не только от количества вещества в объеме и квантового выхода, но и от условий возбуждения и наблюдения. В случае плоскопараллельного слоя длительность свечения будет разной при наблюдении на «просвет» и на «отражение». Длительность свечения будет зависеть также от угла падения возбуждающей радиации и от угла наблюдения.

На рис. 3 приведено несколько кривых затухания. Кривые рассчитаны на основе (2) с использованием приближенных формул, полученных ранее [5], для случая, когда слой облучается перпендикулярным пучком и наблюдение ведется в направлении, перпендикулярном к слою. Из рис. 3 видно, что во всех случаях затухание свечения идет значительно медленнее, чем по экспоненте $e^{-\theta}$ (тангенс угла наклона кривых меньше

единицы). Чем больше толщина слоя, тем медленнее затухает свечение. Длительность свечения увеличивается также с увеличением квантового выхода.

При малых толщинах слоя ($\varkappa_0 l = 0{,}40$) свечение при наблюдении на «отражение» затухает так же, как и при наблюдении на «просвет» (по крайней мере, для сравнительно небольших времен после прекращения

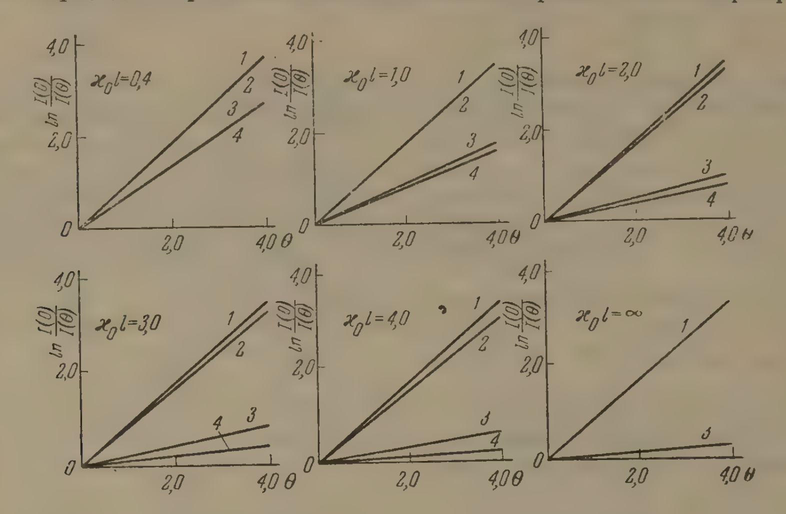


Рис. 3. Кривые затухания свечения: *1* — $\gamma = 0{,}20$, наблюдение на «отражение»; *2* — $\gamma = 0{,}20$, наблюдение на «просвет»; *3* — $\gamma = 1{,}00$, наблюдение на «отражение»; *4* — $\gamma = 1{,}00$, наблюдение на «просвет»

возбуждения). При больших толщинах слоя наблюдается различие, которое нарастает с увеличением толщины. Длительность свечения на «просвет» всегда больше длительности на «отражение». Увеличение длительности свечения объемов конечных размеров по сравнению с длительностью свечения элементарных объемов может быть значительным (для больших объемов на несколько порядков). Так, например, длительность свечения при наблюдении на «просвет» для $\varkappa_0 l = 4{,}00$ и $\gamma = 1{,}00$ увеличивается примерно в 20 раз.

По рис. 3 нельзя судить о нарушении экспоненциальности при затухании. Однако анализ формулы (2) показывает, что затухание свечения происходит, вообще говоря, не экспоненциально, причем отступления от экспоненты больше для бо́льших времен.

В заключение приношу глубокую благодарность Б. И. Степанову за предложенную тему и внимание к работе.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Соболев В. В., Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет. ГИТТЛ, М., 1956.
2. Чандрасекар С., Перенос лучистой энергии. ИЛ, М., 1953.
3. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.—Изд. АН БССР, Минск, 1956.
4. Самсон А. М., Оптика и спектроскопия, *5*, 500 (1958).
5. Самсон А. М., Инженерно-физический ж., **1**, 65 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Б. Я. СВЕШНИКОВ и П. И. КУДРЯШОВ

О ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛИТЕЛЬНОГО СВЕЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОТ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА

Уже в одной из ранних работ Вавилова и Левшина [1], посвященной исследованию свойств поляризованной люминесценции, было установлено, что, за редкими исключениями, степень поляризации флуоресценции раствора определяется его вязкостью и практически не зависит от природы растворителя. Тем самым эти авторы показали, что деполяризация флуоресценции в растворах вызывается броуновским вращательным движением. Количественная интерпретация явления была впервые дана Левшиным [2]. Более строгие расчеты были выполнены Перреном [3]. Согласно его формуле, обратное значение поляризации флуоресценции раствора является линейной функцией текучести и зависит от трех молекулярных констант: длительности возбужденного состояния молекулы, молекулярного объема и так называемой предельной поляризации флуоресценции. Последняя величина соответствует значению поляризации флуоресценции при бесконечно большой вязкости. Для большинства флуоресцирующих веществ, у которых длительность возбужденного состояния равна $2—5 \cdot 10^{-9}$ сек и молекулярный объем $0{,}5—5 \cdot 10^{-21}$ см^3, предельная поляризация практически достигается при вязкости, равной 1—2 пуазам.

Зависимость поляризации от вязкости, предусматриваемая формулой Перрена, проверялась Севченко [4] для растворов ряда флуоресцирующих веществ. Особенно важно отметить удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений поляризации в интервале вязкостей от сотых до нескольких десятых пуаза, где при указанных выше значениях длительности возбужденного состояния и молекулярного объема зависимость степени поляризации от вязкости весьма значительна. Это обстоятельство Вавилов [5] рассматривал как одно из важнейших доказательств в пользу совпадения молекулярной и молярной вязкости жидких растворов. Поскольку утверждение о совпадении этих вязкостей всегда оспаривалось, было бы интересно повторить поляризационные опыты для жидких растворов более тщательно и распространить эти исследования на растворы, вязкость которых измеряется сотнями и тысячами пуаз. Из сказанного выше вытекает, что для этого надо воспользоваться флуоресцирующими веществами, имеющими длительность возбужденного состояния порядка $1 \cdot 10^{-6}$ сек.

Еще более интересной нам казалась попытка обнаружить влияние вязкости на поляризацию фосфоресценции органических соединений, имеющих, как известно, в ряде случаев длительность порядка секунд и наблюдающейся, за редкими исключениями, в твердых растворах, вязкость которых превышает миллиарды пуаз.

В качестве объекта исследования мы взяли сахарные леденцы, активированные акридиновым оранжевым. Из работ Левшина [2], Вавилова, Прингсхейма и Карелли [6] и ряда других авторов хорошо известно, что для этих фосфоров длительное и короткое свечение совпадают не только по спектру, но и по значению поляризации.

Исследования поляризации длительного свечения этих леденцов производились нами при помощи трех установок. Общими элементами их были: ртутная лампа, тепловой фильтр, светофильтр для выделения ртутной линии 436 mμ, линза, дающая параллельный пучок света, термостат для образца, фотоумножитель с усилителем и две призмы Глана 20×20 мм, из которых последняя — анализатор — могла быстро переключаться из одного фиксированного положения в другое. Дополнительными элементами первой установки были: быстро вращающийся фосфороскоп Беккереля и электронный осциллограф. Во второй установке указанный фосфороскоп был заменен особым затвором, позволяющим освещать фосфо́р в течение строго фиксированного времени (0,015 или 0,5 сек*), а в качестве измерительного прибора был взят шлейфный осциллограф. Третья установка отличалась от второй тем, что время возбуждения в ней не фиксировалось строго, но всегда было больше 2 сек.

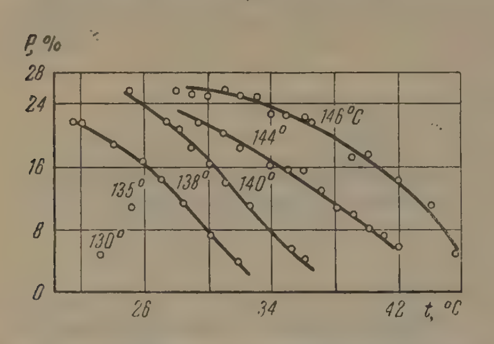


Рис. 1. Изменение степени поляризации фосфоресценции сахарных леденцов, активированных акридиновым оранжевым, при их нагревании (при каждой кривой указана температура приготовления образца в °C)

Основные опыты были проведены на второй и третьей установках. Таким способом были последовательно получены кривые затухания фосфоресценции при двух положениях анализатора. Сравнение начальных интенсивностей фосфоресценции при двух положениях анализатора позволило определить начальные значения поляризации фосфоресценции и ее изменение в процессе затухания. Первая установка употреблялась для проверки начальных значений поляризации фосфоресценции, полученной на третьей установке, и для сравнения поляризации фосфоресценции с поляризацией суммарного излучения.

Уже первые опыты показали, что при длительном возбуждении начальные значения поляризации фосфоресценции леденца падают при его нагревании**. Область температур, в которой происходит особенно резкое падение, немного смещается, в зависимости от температуры сахарного сиропа перед его выливанием для получения образца (рис. 1). При понижении температуры сиропа до 135—130°, что на 10—15° ниже температуры, рекомендуемой большинством авторов для изготовления сахарных фосфо́ров, получаются эластичные леденцы с малым значением начальной поляризации фосфоресценции (рис. 1). В противоположность этому степень поляризации флуоресценции всех леденцов в пределах 2—3% оказалась одной и той же для всех образцов *** (27%) и практически не изменялась при нагревании образца от 20 до 40°.

Мы считаем, что эти результаты являются наглядным доказательством зависимости степени поляризации длительного свечения от вязкости или структуры среды. С целью выяснить механизм явления мы попытались обнаружить изменение степени поляризации в процессе затухания фосфоресценции.

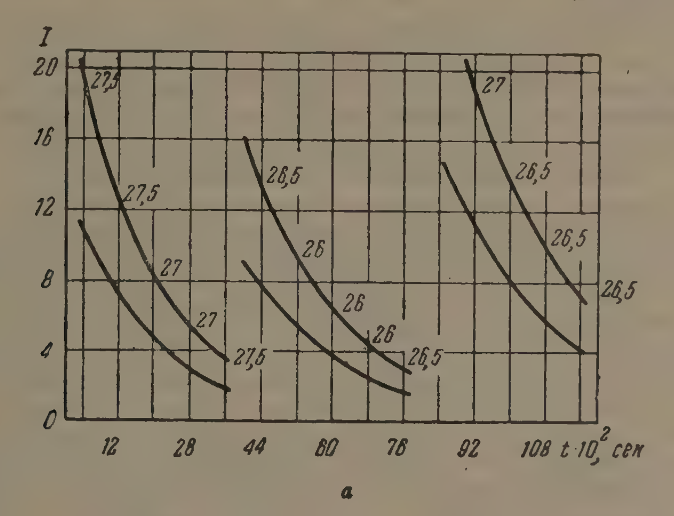
На рис. 2 (*а*, *б*, *в*) приведены кривые затухания, полученные нами при двух положениях анализатора и при длительном возбуждении (больше 2 сек). Из рисунка видно, что в том случае, когда начальное значение

* Окно фотоумножителя открывалось после засветки фосфора через 0,02 сек.

** Следует отметить, что в своих исследованиях мы избегали интенсивного освещения образца. Известно, что при длительном освещении интенсивным поляризованным светом и большом выходе фосфоресценции поляризация фосфоресценции резко падает (эффект насыщения светом). В нашем случае этот эффект отсутствовал.

*** Это зависело от качества поверхностей и степени однородности образца.

степени поляризации длительного свечения соответствует степени поляризации флуоресценции (27%), падения поляризации в процессе затухания не наблюдается (рис. 2 *а*), но поляризация значительно уменьшается, когда имеет место заметное падение поляризации длительного свечения к моменту открывания окна фотоумножителя (рис. 2, *б* и *в*).



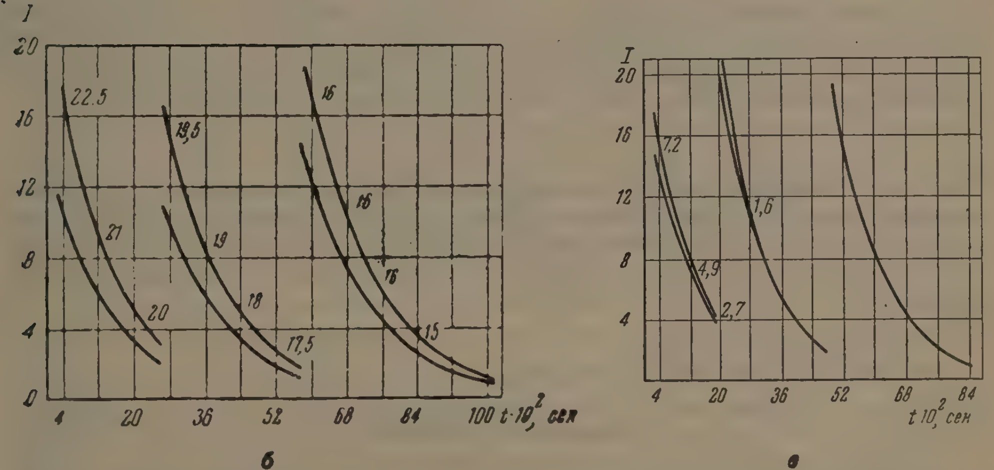


Рис. 2. Изменение степени поляризации фосфоресценции сахарных леденцов, активированных акридиновым оранжевым, в процессе затухания фосфоресценции: *а* — при 21°, *б* — при 29,5°, *в* — при 32°. У точек пересечения кривых с прямыми, параллельными оси ординат, указаны значения степени поляризации в процентах

Если принять во внимание, что исследуемое длительное свечение акридинового оранжевого в сахаре в интервале температур 20÷40° происходит, в конечном счете, с флуоресцентного уровня, а поляризация флуоресценции в данном интервале температур не изменяется, то трудно объяснить полученные результаты без предположения о вращении молекулы за время пребывания ее в метастабильном состоянии. Мы не знаем, как происходит это вращение, но в качестве первого допущения предположили, что оно представляет броуновское ротационное движение. Тогда, пользуясь известными формулами Перрена, нетрудно показать, что в первом приближении поляризация изменяется со временем высвечивания по следующему закону:

$$\frac{P_{t_1}}{P_{t_2}} = e^{-\varphi(t_1-t_2)}, \qquad (1)$$

где P_{t_1} и P_{t_2} — значения поляризации в моменты времени t_1 и t_2, φ — константа.

Определив из экспериментальных данных φ, мы можем внести соответствующую поправку на падение поляризации за время действия затвора. Она не превышает в нашем случае 20—25% в случае самого нагретого фосфора.

Знание значений φ позволяет решить вопрос о применимости гипотезы броуновского ротационного движения очень простым способом. Мы можем возбуждать фосфо́р столь быстро, чтобы за время возбуждения $e^{-\varphi t}$ мало отличалось от единицы. Тогда, если внести соответствующую поправку на действие затвора, мы должны были бы, очевидно, при любой температуре к моменту прекращения возбуждения получить начальное значение поляризации, равное указанному выше значению 27%.

Между тем, опыты, выполненные нами для фосфо́ра, нагретого до 32,5°*, дали после учета всех поправок для начальной поляризации фосфоресценции 13—14%, вместо ожидаемых 27%. Таким образом, поляризация фосфоресценции данного фосфора при 32,5° падает в два раза за промежуток времени от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ сек, в то время как для каждого из последующих изменений поляризации в два раза требуется почти $1 \cdot 10^{-1}$ сек. Отсюда следует, что гипотеза о том, что деполяризация фосфоресценции вызывается броуновским ротационным движением, не применима, по крайней мере, к начальным стадиям фосфоресценции.

В заключение, вероятно, небезынтересно сравнить значения макроскопической вязкости сахарного леденца со значениями молекулярной вязкости, которые получаются, если предположить, что деполяризация фосфоресценции, наблюдаемая после $1 \cdot 10^{-2}$ сек, все же вызывается броуновским ротационным движением. Известно, что в таком случае

$$\varphi = \frac{kT}{v\eta},$$

где v — молекулярный объем, η — молекулярная вязкость. Значение v в сахарном леденце не известно. Если положить его равным $1 \cdot 10^{-21}$ см³, то из кривых рис. 2 получаем для 32,5° $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ пуаз, для 29,5°—10^7 пуаз. Макроскопические значения вязкости соответственно равны 10^{11} и 10^{12} пуаз**.

Гос. оптический институт
им. С. И. Вавилова

Цитированная литература

1. Wawilow S. I., Lewschin W. L., Z. Phys., **35**, 920 (1926); Ibid., **44**, 539 (1927).
2. Lewschin W. L., Z. Phys., **32**, 307 (1925).
3. Perrin F., Ann. phys., **12**, 169 (1929).
4. Севченко А. Н., Тр. ГОИ, **14**, 65 (1941).
5. Вавилов С. И., Изв. АН СССР, ОМЕН, Сер. физ., **3**, 345 (1937).
6. Pringsheim P., Wawilow S. I., Z. Phys., **37**, 705 (1926); Carelli A., Pringsheim P., Z. Phys., **17**, 287 (1923).

---

* Время возбуждения равнялось 0,015 сек.

** Для измерения вязкости леденцов мы воспользовались установкой В. Т. Славянского (авторы приносят ему глубокую благодарность), в которой вязкость твердых тел определяется сравнением скорости погружения в исследуемый образец круглого металлического стержня, находящегося под определенной нагрузкой, со скоростью погружения этого же стержня в эталонный образец стекла, находящийся при определенной температуре. Для этого стекла из опытов по растяжению стеклянных нитей под нагрузкой была ранее получена кривая зависимости вязкости от температуры. Разумеется, все опыты были выполнены при тщательном термостатировании.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Г. П. ГУРИНОВИЧ и А. Н. СЕВЧЕНКО

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Еще в 1924 г. Левшиным [1] было обнаружено некоторое падение степени поляризации при изменении длины волны возбуждающего света. Автор упомянутой работы изменял длину волны возбуждающего света в пределах длинноволновой полосы поглощения и получил уменьшение степени поляризации по мере увеличения возбуждающего кванта. Впоследствии почти у всех изучавшихся люминесцирующих красителей был обнаружен аналогичный спад степени поляризации [2].

Это явление может быть объяснено влиянием колебаний молекулы в возбужденном электронном состоянии [3]. В самом деле, в основе теории поляризации люминесценции сложных молекул лежат свойства симметрии состояния, которые наряду с мультипольностью являются основным классификационным признаком в спектроскопии молекул. В случае двухатомных молекул валентные колебания, совершающиеся вдоль оси молекулы, не изменяют состояния симметрии молекул и, стало быть, не могут влиять на поляризацию люминесценции. Иначе обстоит дело в сложных молекулах, где деформационные колебания могут существенным образом искажать конфигурацию молекулы. В этом случае даже при классическом осцилляторном моделировании нельзя задать одно определенное направление осциллятора, а приходится рассматривать пучок направлений, так как связь осцилляторов со скелетом молекулы как бы теряет свою жесткость.

С точки зрения квантовой механики дело обстоит так. Свойства поляризации флуоресценции зависят от составляющих матричного элемента перехода $D_{mn} = \int \psi_m^* D \psi_n d\tau$ по некоторым выделенным направлениям, которые, в свою очередь, определяются свойствами симметрии комбинирующих состояний. Ясно, что эти составляющие могут иметь различные значения, если переходы происходят на разные колебательные подуровни верхнего электронного состояния, связанные с деформациями молекулы. Этим обстоятельством в какой-то степени можно объяснить тот факт, что предельное значение степени поляризации изотропных растворов не достигает теоретического значения ($^1/_2$ и $-^1/_3$), а также уменьшение степени поляризации при увеличении возбуждающего кванта в пределах длинноволновой полосы поглощения.

Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что предельное значение степени поляризации может быть уменьшено и вследствие неодинаковых значений составляющих матричных элементов переходов из возбужденного электронного состояния на различные колебательные подуровни основного состояния. Соответственно степень поляризации люминесценции должна, очевидно, уменьшаться к длинноволновому краю полосы испускания. Более того, если для данного объекта выполняется правило зеркальной симметрии [4], то, как известно [5]:

$$\psi_{кол}(E_{кол}) = \psi^*_{кол}(E^*_{кол}) \text{ при } E_{кол} = E^*_{кол},$$

т. е. волновые функции, характеризующие колебательные подуровни нижнего и верхнего электронных состояний, равны при одинаковом за-

8*

пасе колебательной энергии. Это положение накладывает определенные требования, которые должны, очевидно, проявиться в одинаковом влиянии колебаний молекулы в обоих состояниях (основном и возбужденном) на взаимную ориентацию дипольных моментов переходов. В этом случае поляризация флуоресценции также должна обладать зеркальной симметрией относительно частоты чисто электронного перехода. Это еще одно следствие закона зеркальной симметрии. Если зеркальной симметрии нет, то поляризация будет просто уменьшаться по мере удаления от частоты чисто электронного перехода в обе стороны.

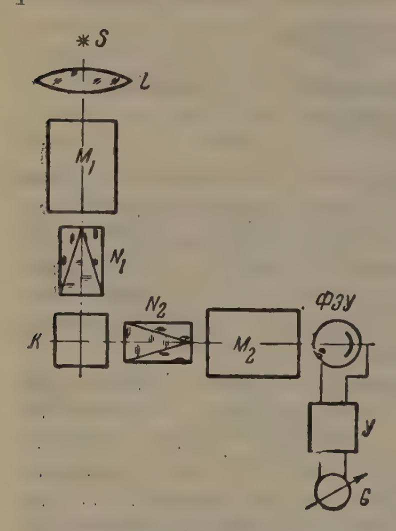


Рис. 1. Схема установки

Количественно влияние колебаний на предельную степень поляризации можно учесть на основании теории Яблоньского [6], согласно которой предельная поляризация P_0 связана со средним значением квадрата синуса ($\varepsilon = \sin^2\gamma$) угла, на который поворачивается ось осциллятора при колебаниях, соотношением

$$P_0 = \frac{9\varepsilon^2 - 12\varepsilon + 4}{3\varepsilon^2 - 4\varepsilon + 8}.$$

Для проверки изложенных рассуждений было проведено экспериментальное изучение зависимости степени поляризации от длины волны возбуждения и люминесценции. Измерения производились на установке, схема которой приведена на рис. 1. Свет от ртутной лампы СВДШ-250, пройдя кварцевый монохроматор M_1 и поляризующее устройство N_1, возбуждал люминесценцию исследуемого раствора в кювете K. Люминесценция через анализатор N_2 и стеклянный монохроматор M_2 регистрировалась фотоэлектронным умножителем ФЭУ. Фототок после усилителя постоянного тока I регистрировался гальванометром G. Для

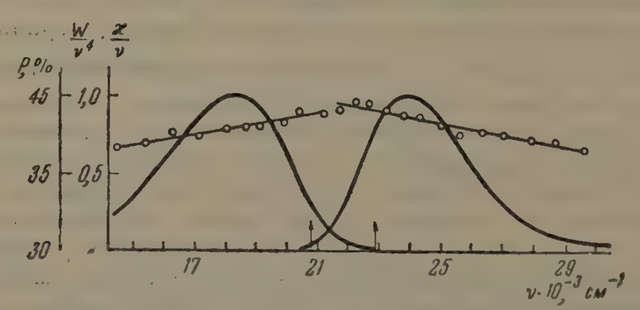


Рис. 2. Зависимость степени поляризации от длины волны возбуждения и люминесценции для 3-монометиламинофталимида в глицерине

уменьшения возможных погрешностей при изучении зависимости степени поляризации от длины волны люминесценции на 90° поворачивался не анализатор N_2, а поляризатор N_1; при изучении же зависимости степени поляризации от длины волны возбуждающего света поворачивался, наоборот, анализатор N_2. При этом вводилась соответствующая поправка на частичную поляризацию света монохроматорами, которая оставалась постоянной для каждого опыта.

Результаты измерений для 3-монометиламинофталимида, у которого довольно хорошо выполняется закон зеркальной симметрии, приведены на рис. 2. Спектры поглощения и испускания получены Л. Г. Пикули-

ком. Как видно из этого рисунка, степень поляризации заметно убывает по мере удаления от частоты чисто электронного перехода. При этом достаточно хорошо выполняется закон зеркальной симметрии в поляризации. Стрелкой слева на рис. 2 обозначена частота люминесценции, для которой производились измерения степени поляризации при различных частотах возбуждающего света, стрелкой справа — частота возбуждающего света при измерении степени поляризации по спектру люминесценции. Аналогичные измерения были проведены с флуоресцеином и родамином *Б* (extra). Результаты этих измерений приведены в табл. 1,2.

Таблица 1

Зависимость *P* для флуоресцеина в глицерине от $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{возб}$

От $\lambda_{исп}$ ($\lambda_{возб}$=500mμ)		От $\lambda_{возб}$ ($\lambda_{исп}$=545mμ)	
$\lambda_{исп}$, mμ	*P*, %	$\lambda_{возб}$, mμ	*P*, %
693	35,0	380	34,5
667,4	35,4	400	35,6
652	38,6	420	36,2
618	38,8	440	37,0
589	39,7	460	38,0
564	40,1	480	39,4
543	40,7	500	40,1
535	40,5	520	40,5

Таблица 2

Зависимость *P* для родамина *Б* (extra) в глицерине от $\lambda_{исп}$ и $\lambda_{возб}$

От $\lambda_{исп}$ ($\lambda_{возб}$=546 mμ)		От $\lambda_{возб}$ ($\lambda_{исп}$=580 mμ)	
$\lambda_{исп}$, mμ	*P*, %	$\lambda_{возб}$, mμ	*P*, %
660	34,6	470	36,0
650	36,2	480	36,8
640	39,0	490	37,3
630	39,4	500	37,9
610	39,7	510	38,1
600	41,2	520	38,9
590	41,0	530	39,1
580	41,2	540	41,1
570	41,4	550	41,9
560	42,1	560	43,0
		570	43,1

Как видно из этих таблиц, полученные данные хорошо подтверждают приведенные выше рассуждения. Необходимо отметить, что подобные измерения производились Вавиловым [7]. Однако автор пришел к выводу, что поляризация не зависит в пределах ошибки опыта от длины волны флуоресценции. По-видимому, такое расхождение результатов объясняется тем, что спектрофотометр Кенига — Мартенса не дает достаточной точности, кроме того Вавилов исследовал более узкий спектральный интервал.

Как известно, теоретическое значение предельной степени поляризации для изотропных растворов равно $^1/_2$. В связи с изложенным, интересно было определить предельное значение степени поляризации в различных условиях экспериментально. Такого рода результаты для 3-монометиламинофталимида приведены в табл. 3. Вязкость в этих опытах варьировалась путем изменения процентного содержания воды в водно-глицериновом растворе 3-монометиламинофталимида.

Таблица 3

η, пуазы	*P*, % ($\lambda_{возб}$=435 mμ, $\lambda_{исп}$=465 mμ)	*P*, % ($\lambda_{возб}$=365 mμ, $\lambda_{исп}$=716 mμ)
0,024	2,0	1,8
0,092	6,1	5,8
0,142	9,0	8,4
0,240	13,6	12,6
4,84	21,0	18,0
7,27	43,0	35,7
P, %	46,0	38,0*

Как видно из этой таблицы, предельное значение степени поляризации в первом случае сильно возросло, однако не достигло 50%, что сви-

* Предельное значение степени поляризации при обычных условиях (наблюдение степени поляризации усредняется по всему спектру флуоресценции), полученное А. М. Саржевским, равно 40%.

детельствует о наличии деполяризующих факторов. По-видимому, если возбуждать светом с частотой, соответствующей частоте чисто электронного перехода и измерять степень поляризации флуоресценции там же, можно получить еще более высокое значение степени поляризации. Однако, в этом случае возникают известные экспериментальные трудности.

Большой интерес представляло изучение зависимости степени поляризации от длины волны люминесценции для красителей порфинного типа (соединений, родственных естественному пигменту хлорофиллу). Дело в том, что эти объекты имеют сложные спектры люминесценции, состоящие из двух-трех и более полос. Исследования такого рода должны помочь разобраться в их строении.

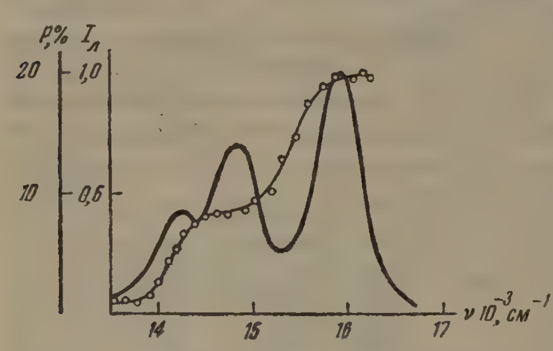


Рис. 3. Зависимость степени поляризации от длины волны люминесценции для протопорфирина IX

Эксперимент показал резкую зависимость степени поляризации от длины волны люминесценции, совершенно отличную от аналогичной зависимости у других красителей. Причем, как хорошо видно из рис. 3, на котором приведены результаты для раствора протопорфирина IX в смеси циклогексанолглицерин, каждой полосе соответствует свое значение степени поляризации. Возбуждение производилось ртутной лампой СВДШ-250 через черное стекло. Максимальная степень полярзации наблюдается у коротковолновой полосы флуоресценции, затем она уменьшается примерно вдвое во второй полосе и падает практически до нуля в третьей.

Аналогичные результаты для фталоцианина магния приведены на рис. 4 ($\lambda_{возб} = 670\ m\mu$). Такая резкая зависимость не может быть, очевидно, объяснена влиянием колебаний молекулы и свидетельствует о том, что в испускании этого класса соединений, по-видимому, участвуют несколько электронных переходов. Необходимо отметить, что имеющиеся в литературе [8—10] поляризационные спектры для этого класса соединений, полученные для суммарного спектра люминесценции, теряют свою определенность как характеристика пространственного расположения осцилляторов поглощения и испускания. Необходимо получать поляризационные спектры для каждой полосы флуоресценции отдельно. Одноко для хлорофилла, фталоцианина, хлорофиллида и некоторых других соединений это несущественно, поскольку интенсивность второй полосы много меньше первой и ее влияние на поляризацию несущественно. Этого нельзя сказать о протопорфирине и большинстве красителей этого типа.

Другим интересным следствием обнаруженной резкой зависимости степени поляризации от длины волны испускания является зависимость спектров люминесценции вязких растворов порфинных красителей, снятых через поляризующее устройство, от состояния поляризации и длины волны возбуждающего света.

На рис. 5 приведены три спектра люминесценции раствора протопорфирина IX в смеси циклогексанол—глицерин. Спектр *I* снят при возбуждении естественным светом и без анализатора, т. е. в обычных экспериментальных условиях. Из-за недостатка интенсивности люминесценции возбуждение производилось не монохроматическим светом (свет лампы СВДШ-250 через черное стекло). Этот спектр в пределах ошибки опыта совпадает со спектром, снятым при возбуждении «на просвет». Спектр *II* получен при возбуждении поляризованным светом с вертикальными колебаниями электрического вектора, причем свет люминесценции прохо-

дил через призму-анализатор, пропускающую также вертикальные колебания. Наконец, спектр *III* снят при возбуждении поляризованным светом, но с горизонтальными колебаниями электрического вектора при том же положении анализатора.

Как видно из этого рисунка, спектры почти совпадают в длинноволновой полосе люминесценции, несколько больше отличаются в средней

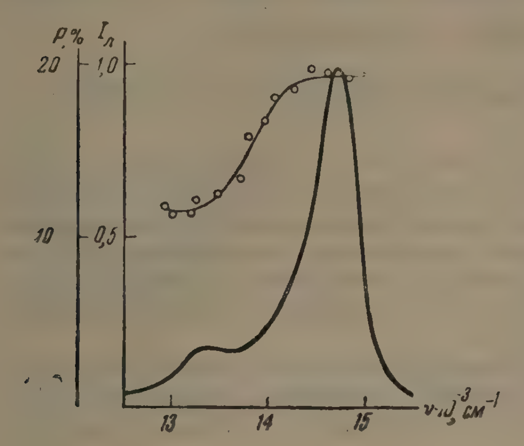


Рис. 4. Зависимость степени поляризации от длины волны люминесценции для фталоцианина магния

Рис. 5. Спектры люминесценции протопорфирина IX при различных условиях измерения

полосе и значительно — в коротковолновой. Отношение интенсивностей второго и третьего спектров в коротковолновой полосе достигает величины 1,5, в средней полосе — 1,2, в длинноволновой — 1,1. Характерно, что при возбуждении люминесценции через фильтр, пропускающий ртутную линию 404,6 mμ, спектры, снятые при тех же условиях, практически одинаковы. Все приведенные измерения находятся в удовлетворительном согласии с измерениями степени поляризации по спектру флуоресценции.

Совершенно аналогичные результаты получены с раствором фталоцианина магния в том же растворителе. Однако эти результаты менее наглядны, поскольку у этого соединения вторая полоса очень слаба по сравнению с первой, и поэтому точность измерений в пределах этой полосы низка. Некоторое различие в контуре полосы испускания должно наблюдаться в этих условиях опыта и для типичных красителей в вязких растворителях. Однако различия эти невелики.

Авторы приносят искреннюю благодарность Т. Н. Годневу за любезно предоставленные препараты.

Институт физики и математики
АН БССР

Цитированная литература

1. Левшин В. Л., Журн. рус. физ.-хим. общ., часть физическая, 56, 235 (1924).
2. Феофилов П. П., Успехи физ. наук, **34**, 417 (1948).
3. Феофилов П. П., Диссертация.— ГОИ, 1955.
4. Левшин В. Л., Ж. физ. химии, 2, 641 (1931); 6, 1 (1935); 6, 991 (1935); 9, 1 (1937).
5. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул.— Изд. АН БССР, 1955.
6. Jabłoński A., Acta phys. polonica, **10**, 33 (1950).
7. Вавилов С. Т., Ж. прикл. физ., 2, 273 (1925); Собр. соч., т. 1, стр. 157 и 182 (1954)
8. Stupp R., Kuhn H., Helv. Chim. Acta, **35**, 2469 (1952).
9. Goedheer I. C., Nature, **176**, 928 (1955).
10. Гуринович Г. П., Ермоленко И. Н., Севченко А. Н., Соловьев К. Н., Оптика и спектроскопия, **3**, стр. 237 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. М. САРЖЕВСКИЙ и А. Н. СЕВЧЕНКО

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФТАЛИМИДОВ

Люминесценция фталимидов в вязких растворах поляризована. Степень поляризации люминесценции при возбуждении поляризованным светом в области длинноволновой полосы поглощения для исследованных фталимидов выше 30%. Степень поляризации измерялась визуально поляриском Савара и фотоэлектрическим методом, основанным на использовании спектрофотометра СФ-4, специально приспособленного для поляризационных измерений [1].

Все измерения поляризации проводились в глицериновых растворах и смесях глицерина с водой и спиртами — метиловым, этиловым и изобутиловым. Концентрация растворов во всех опытах оставалась постоянной: $c = 5 \cdot 10^{-6}$ г см$^{-3}$.

Влиянию температуры и природы растворителя на поляризацию люминесценции посвящено много работ, но они относятся к разнообразным разрозненным веществам. Нами были проведены исследования на одном классе веществ — фталимидах.

Связь между поляризацией люминесценции, температурой и вязкостью дается известной формулой Левшина—Перрена:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{V\eta}\tau. \qquad (1)$$

Эта формула устанавливает линейную зависимость между $1/P$ и T/η.

Была исследована поляризация люминесценции ряда фталимидов в зависимости от температуры. Температура изменялась от 20 до 100°. Зависимость $1/P$ от T/η для всех исследованных фталимидов оказалась линейной (рис. 1). Степень поляризации люминесценции быстро убывает с увеличением температуры. Например, для 3-монометиламинофталимида (прямая *2*) при изменении температуры от 20 до 90° поляризация падает с 37 до 4,5 %, а для 3-аминофталимида (прямая *4*) она убывает еще быстрее и уже при 55° равна 6%. Подобные зависимости наблюдаются у всех исследованных производных фталимида.

Кроме температурных опытов, было проведено исследование поляризации от природы растворителя. Данные по измерению поляризации и вязкости водно-глицериновых и спирто-глицериновых растворов приведены на рис. 2. Здесь представлены только два фталимида: 3-диметиламино-6-аминофталимид и 4-формиламино-N-метилфталимид. Эти два вещества имеют наиболее отличающуюся зависимость поляризации от растворителя. Для 3-диметиламино-6-аминофталимида при переходе от водно-глицеринового раствора к смеси изобутилового спирта с глицерином зависимость $1/P$ от T/η заметно меняется. Если для водно-глицеринового раствора при $\frac{T}{\eta} = 2000$, $P = 14{,}3$ %, то для изобутило-глицеринового, при этой же вязкости, $P = 6{,}8$ %, т. е. поляризация раствора в изобутаноле с глицерином убывает в два раза быстрее, чем у водно-глицеринового раствора. Для 4-формиламино-N-метилфталимида не наблюдается такого различия. Прямые для водно- и спирто-глицериновых смесей этого фталимида совпадают. Зависимость, харак-

терная для 3-диметиламино-6-аминофталимида наблюдается также у 4-амино-N-метилфталимида, 4-аминофталимида, 3-момометиламинофталимида, 3,6-диамино-N-метилфталимида, 3-ацетиламино-N-метилфталимида и 3,6-диацетиламино-N-метилфталимида. Зависимость, характерная для 4-формиламино-N-метилфталимида, наблюдается у 3-аминофталимида, 3-амино-N-метилфталимида и 3-окси-N-метилфталимида.

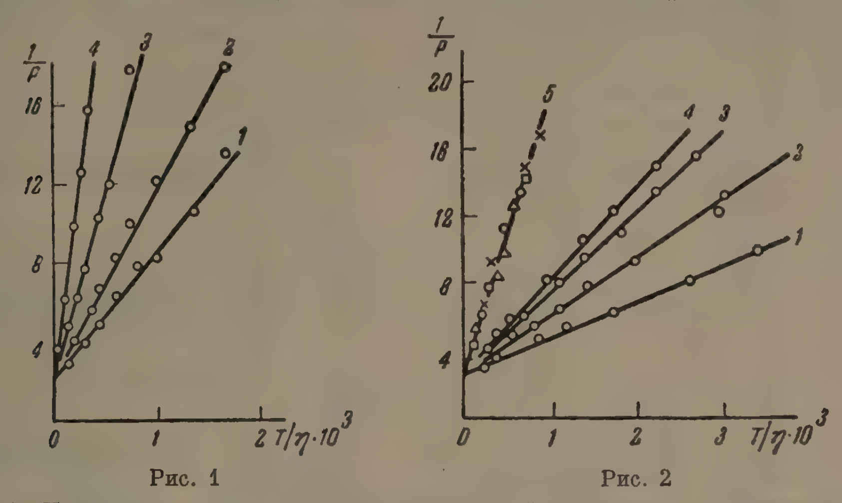


Рис. 1. Изменение поляризации люминесценции фталимидов от температуры: *1* — 3-диметиламино-6-аминофталимид, *2* — 3-монометиламинофталимид, *3* — 4-формиламино-N-метилфталимид, *4* — *3*-аминофталимид

Рис. 2. Зависимость поляризации люминесценции от вязкости для 3-диметиламино-6-аминофталимида (*1* — водно-глицериновый раствор, *2* — метило-глицериновый раствор, *3* — этилоглицериновый раствор, *4* — изобутило-глицериновый раствор) и для *5*—4 формиламино-N-метилфталимида

Полученные данные указывают на то, что формула Левшина — Перрена справедлива и для этого класса веществ и соответствие между молярной и молекулярной вязкостью сохраняется. Эта формула ранее применялась для определения длительности возбужденного состояния. Молекулярный объем, входящий в формулу (1), определялся диффузионным методом. В настоящее время τ достаточно точно измеряется при помощи флуорометров. Поэтому эту формулу можно использовать для определения объема молекулы вместе с окружающей ее сольватной оболочкой. Нами были определены молекулярные объемы фталимидов в различных растворителях и их смесях. Длительности возбужденного состояния этих же веществ, измеренные на фазовом флуорометре Бонч-Бруевича, приведены в табл. 1. Там же помещены значения P_0.

Как видно из табл. 2, грамм-молекулярные объемы фталимидов значительно увеличиваются при растворении по сравнению с объемом в твердом состоянии. Например, молекула 3-диметиламино-6-аминофталимида, имеющая объем в твердом состоянии 70 см³, при растворении в этиленгликоле достигает 765 см³, в глицерине — 269 см³, в изобутиловом спирте — 572 см³ и т. д. (см. табл. 2). В водно-глицериновой смеси она достигает наибольшей величины — 993 см³, т. е. почти в 15 раз больше, чем в твердом состоянии. Подобное явление сольватации происходит и с другими молекулами.

Для проверки полученных результатов были также исследованы флуоресцеин, родамин Б и хлорофилл, грамм-молекулярные объемы которых были измерены диффузионным методом Маринеско [2]. Маринеско получил для этих веществ следующие данные: флуоресцеин в глицерине — 480 см³, родамин Б в глицерине — 520 см³, хлорофилл в касторовом масле — 2600 Å³. Наши измерения для этих веществ в тех же растворителях да-

Таблица 1

Длительность возбужденного состояния $\tau \cdot 10^{-9}$ сек в разных растворителях и предельная поляризация P_0

Вещество	Растворитель									P_0, %
	этиленгликоль	циклогексанол	глицерин	изобутиловый спирт	изоамиловый спирт	водно-глицериновый раствор	метило-глицериновый раствор	этило-глицериновый раствор	изобутило-глицериновый раствор	
3-Диметиламино-6-аминофталимид	9,7	10,6	9,4	7,4	10,1	10,6	10,4	9,7	9,2	39,2
3,6-Диацетиламино-N-метилфталимид	12,2	10,4	11,6	11,7	11,0	11,8	12,2	11,8	11,6	39,4
3,6-Диамино-N-метилфталимид	14,0	13,0	10,3	12,2	12,3	12,2	12,2	11,5	11,3	36,6
3-Окси -N-метилфталимид	11,7	9,0	7,5	8,3	6,2	13,0	11,3	12,4	9,6	35,8
3-Аминофталимид	13,5	15,0	13,6	14,2	15,0	13,0	14,3	14,8	14,6	32,2
3-Монометиламинофталимид	6,6	9,5	4,0	7,7	9,5	3,2	4,1	4,4	4,8	40,0
3-Амино-N-метилфталимид	14,2	15,7	14,0	15,5	14,8	13,8	15,6	15,6	15,5	35,8
3-Ацетиламино-N-метилфталимид	3,9	4,6	4,0	3,3	4,6	4,5	4,0	4,0	3,8	39,4
4-Аминофталимид	8,2	12,6	4,6	10,3	12,7	3,6	4,9	5,1	5,9	39,0
4-Формиламино-N-метилфталимид	18,7	15,7	18,7	16,5	17,0	18,3	17,9	18,2	18,5	32,2
4-Амино-N-метилфталимид	8,9	12,3	4,3	9,8	12,1	2,6	4,5	4,7	5,6	40,0

Таблица 2

Молекулярные объемы фталимидов в различных растворителях и их смесях

Вещество	Растворитель									В твердом состоянии
	этиленгликоль	циклогексанол	глицерин	изобутиловый спирт	изоамиловый спирт	водно-глицериновый раствор	метило-глицериновый раствор	этило-глицериновый раствор	изобутило-глицериновый раствор	
3-Диметиламино-6-аминофталимид	756	161	269	414	572	993	653	438	346	70
3,6-Диацетиламино-N-метилфталимид	182	86	157	334	281	253	145	139	91	76
3,6-Диамино-N-метилфталимид	343	159	83	340	307	191	124	95	79	66
3-Окси-N-метилфталимид	183	96	93	210	221	142	138	117	111	59
3-Аминофталимид	281	235	78	261	146	125	122	120	151	60
3-Монометиламинофталимид	110	120	78	189	143	131	110	86	117	64
3-Амино-N-метилфталимид	204	216	83	—	236	138	142	133	136	64
3-Ацетиламино-N-метилфталимид	126	123	170	—	146	143	90	83	81	69
4-Аминофталимид	331	316	109	977	511	290	201	198	247	60
4-Формиламино-N-метилфталимид	354	221	259	—	—	266	260	259	249	69
4-Амино-N-метилфталимид	281	330	121	920	356	211	206	132	163	64

ли хорошо согласующиеся результаты: флуоресцеин — 490 см³, родамин Б — 508 см³, хлорофилл — 2500 Å³.

Однако измерения молекулярных объемов тем же методом, проведенные Грибковым и Жевандровым [3] и Жевандровым и Николаевым [4], не согласуются между собой и в обоих случаях не совпадают с нашими результатами. Так, например, для 3-амино-фталимида в глицерине указанные авторы получили в первом случае $\tau = 6{,}3 \cdot 10^{-9}$ сек, $P_0 = 34$ % и $V = 61$ см³; во втором — $\tau = 11{,}5 \cdot 10^{-9}$ сек, $P_0 = 40$ % и $V = 190$ Å³ (114 см³). Следует при этом указать, что во второй работе [4] авторы умалчивают о причине расхождения их же собственных данных.

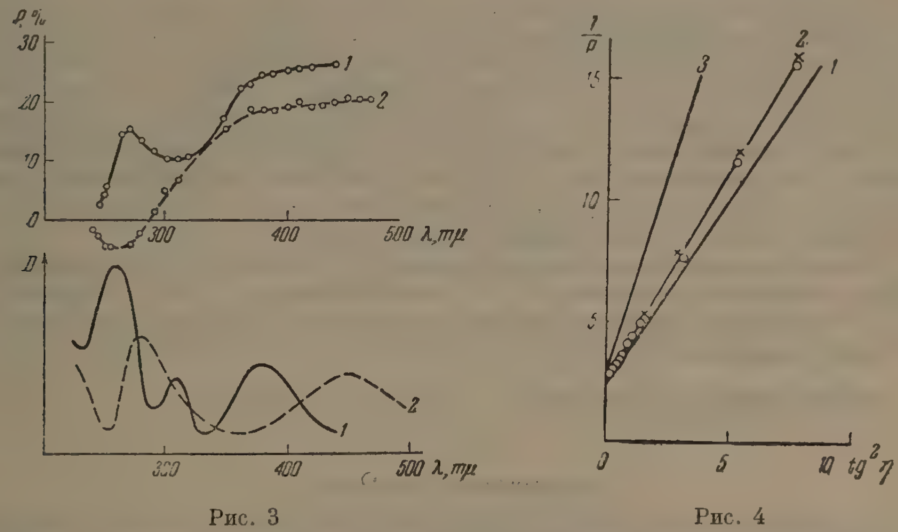


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Спектры поляризации и поглощения 4-амино-N-метилфталимида (*1*) и 3-диметиламино-6-аминофталимида (*2*) в глицерине

Рис. 4. Природа элементарного излучателя 4-амино-N-метилфталимида

По нашим измерениям для этого же вещества $\tau = 13{,}6 \cdot 10^{-9}$ сек, $P_0 = 32{,}2\%$ и $V = 78$ см³. Полученные нами данные по определению величины τ для хорошо изученных веществ (флуоресцеин, родамин Б) совпадают с данными, измеренными разными методами многими авторами [5, 6]. Кроме того, результаты наших поляризационных измерений для 3-аминофталимида и для других веществ согласуются с данными Феофилова [7].

Вывод авторов [4] о несовпадении микро- и макровязкости в глицериновых растворах фталимидов на основании наших данных нельзя считать обоснованным. Если предположить (как следует из данных [4]), что микровязкость меньше макровязкости, то непонятным становится высокое значение предельной поляризации, приводимое в работах [3, 4].

Одновременно нами исследованы поляризационные спектры 11 производных фталимида (поляризационные спектры 3-аминофталимида, 3-монометиламинофталимида и 4-аминофталимида ранее изучены Феофиловым [7]). Для примера на рис. 3 приведены поляризационные спектры и спектры поглощения двух фталимидов. Каждой полосе поглощения соответствует свое значение поляризации. Следовательно, спектры поляризации и поглощения являются надежным индикатором химического строения вещества. В области длинноволновой полосы поглощения наблюдается вполне закономерное падение поляризации.

По методу С. И. Вавилова была определена природа элементарного осциллятора. Согласно Феофилову [8], в случае, когда излучающий и поглощающий осцилляторы являются диполями и имеют одинаковое

направление при $P_{max} < 0,5$, справедливо соотношение

$$P(\eta) = P_0 \frac{\cos^2 \eta}{1 - P_0 \sin^2 \eta}, \quad (2)$$

где η — угол между возбуждающим вектором и вертикалью. Если представить эту формулу в виде

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - 1\right) \mathrm{tg}^2 \eta, \quad (3)$$

то в координатах ($1/P$; $\mathrm{tg}^2\eta$) получим прямую линию. В случае дипольного поглощения и квадрупольного излучения ($d \to q$) будем иметь такую же прямую, но с направлением, отличным от случая $d \to d$ [9]. На рис. 4 приведены три прямые для 4-амино-N-метилфталимида: *1* — теоретическая—для случая $d \to d$, *2* — экспериментальная, соответствующая $d \to d$, *3* — теоретическая для $d \to q$. Как видно из рисунка, первая и вторая прямые очень близки одна к другой, а третья имеет значительно больший наклон. Это указывает, что для данного фталимида имеем случай $d \to d$. Для остальных фталимидов были получены данные, указывающие на дипольный характер поглощения и испускания.

Приносим искреннюю благодарность В. В. Зелинскому за предоставленные препараты, а также А. М. Бонч-Бруевичу, В. И. Широкову и Г. А. Тищенко за предоставленную возможность проведения флуорометрических измерений.

Институт физики и математики
АН БССР

Цитированная литература

1. Гуринович Г. П., Саржевский А. М., Севченко А. Н., Изв. АН БССР. Сер. физ. тех., 2 (1956).
2. Marinesco N. S., J. chim. phys., 572 (1927).
3. Грибков В. И., Жевандров Н. Д., Докл. АН СССР, 98, 565 (1954).
4. Жевандров Н. Д., Николаев В. П., Докл. АН СССР, 113, 1025 (1957).
5. Севченко А. Н., Тр. ГОИ, 15, 65 (1941).
6. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— ГИТТЛ, 1951.
7. Феофилов П. П., Диссертация.— Йошкар-Ола, 1943.
8. Феофилов П. П., Докл. АН СССР, 44, 159 (1944).
9. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Тр. Ин-та физики и математики АН БССР, вып. 2, 3 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 11 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

П. Ф. НЕПОЧАТЫХ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СВЕЧЕНИЯ ДИФУРИЛПОЛИЕНОВ

Дифурилполиены представляют собой органические соединения, молекулы которых состоят из двух фурановых пятичленных колец, связанных между собой звеньями цепи чередующихся простых и двойных сопряженных связей — CH = CH.

Исследовались полиены, содержащие в цепи группу CO или COCO:

1) 1,6-дифурил-гексадиен-1,5-дион-3,4:

$$\text{(C}_4\text{H}_3\text{O)} - CH = CH - COCO - CH = CH - \text{(C}_4\text{H}_3\text{O)}$$

2) дифурил-1,10-декатетраен-1,3,7,9-дион-5,6:

$$\text{(C}_4\text{H}_3\text{O)} - CH = CH - CH = CH - COCO - CH = CH - CH = CH - \text{(C}_4\text{H}_3\text{O)}$$

3) дифурил-1,9-декатетраен-1,3,7,9-дион-5:

$$\text{(C}_4\text{H}_3\text{O)} - CH = CH - CH = CH - CO - CH = CH - CH = CH - \text{(C}_4\text{H}_3\text{O)}$$

Они представляют собой кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде и растворяющиеся в спиртах (этиловом, метиловом и глицерине), гексане и ацетоне.

В пятичленном фурановом кольце расположение атомов плоскостное [1], углы между связями соответственно равны: 107° для C—O—C, 109° для O—C—C и 107° для C—C—C в равновесном состоянии; расстояния между атомами: 1,35 Å для C = C, 1,46 Å для C—C и 1,41 Å для C—O.

Длинные цепи, состоящие из простых связей C—C и двойных C = C, характеризуются плоской структурой. Углы между единичными и двойными связями составляют 120°, причем расстояние между атомами полиеновой цепи для простой связи равно 1,54 Å, для двойной — 1,34Å.

Сопоставляя молекулы дифурилполиенов и хорошо изученных полициклических соединений (например, нафталина, антрацена и многих других красителей), можно видеть:

1) те и другие обладают плоской конфигурацией атомов и связей;

2) молекулы полиенов имеют растянутую, по сравнению с полициклическими соединениями, структуру, позволяющую рассматривать их как тончайшие волокна, а молекулы полициклических соединений — как плоские листки.

Мы ставили себе задачей выяснить, как эти различия в расположении атомов и связей отразятся на поляризационных характеристиках излучения; кроме того, считалось необходимым выяснить, в какой мере формула Левшина — Перрена, удовлетворительно отражающая свойства

красителей и полициклических соединений, применима к полиенам:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{v\eta}\tau. \qquad (1)$$

Здесь P_0 — предельная поляризация, P — степень поляризации при условиях опыта, η — макроскопическая вязкость, v — молекулярный объем, τ — время возбужденного состояния. Эта формула выведена на основании теории броуновского движения и законов гидродинамики, причем предполагалось, что молекулы имеют форму шара.

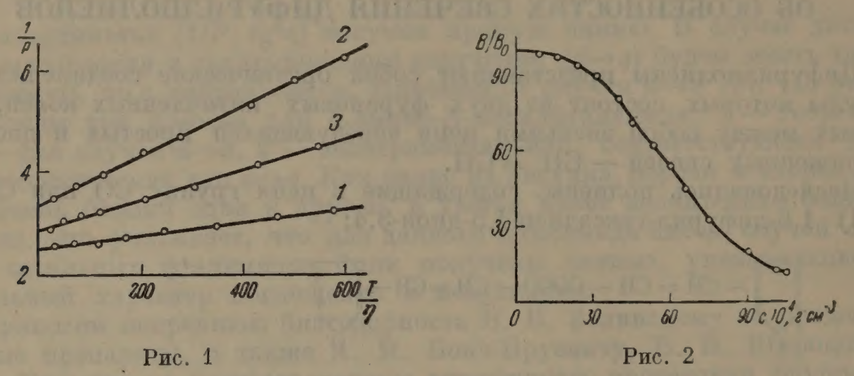


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Поляризация свечения: *1* — 1,6-дифурил-гексадиен-1,5-дион-3,4; *2* — дифурил-1,10-декатетраен-1,3,7,9-дион-5,6; *3* — дифурил-1,9-декатетраен-1,3,7,9-дион-5

Рис. 2. Тушение анилином в спиртовом растворе дифурил-1,9-декатетраен-1,3,7,9-диона-5

Однако, как было сказано выше, молекулы дифурилполиенов похожи на волокна, отягощенные сложными группами атомов, образующих фурановые кольца. Поэтому можно ожидать существенной разницы между значениями τ, вычисленными по формуле (*1*) и непосредственно определенными на флуорометре. Результаты экспериментов и вычисления приводятся ниже.

Исследовались спиртовые и глицериновые растворы полиенов. Измерение степени поляризации свечения производилось полярископом Савара с компенсирующей стопой; для проверки метода несколько измерений было сделано поляриметром Корню. Вязкость растворов определялась по методу падающего шарика в вискозиметре Хеплера с точностью до 0,1 %. Постоянная температура в кювете с исследуемым раствором и в вискозиметре поддерживалась посредством ультратермостата с автоматической регулировкой установленной температуры с точностью до $\pm 1°$. Измерения проведены в интервале температур от 293° до 393°K через каждые 10°.

Результаты измерений представлены графически на рис. 1 и в таблице. Из рис. 1 видно наличие характерной для каждого из исследованных веществ линейной зависимости между $1/P$ и T/η.

Время возбужденного состояния определялось на фазовом флуорометре Физического института Академии наук СССР. Молекулярный объем флуоресцирующей частицы, необходимый для определения τ по формуле (1), был определен по молекулярному весу и плотности в твердом состоянии [2].

Анализ полученных результатов позволяет сделать некоторые выводы:

1. Увеличение длины цепи простых и двойных сопряженных связей влечет за собой уменьшение предельной поляризации: например, введение в цепь четырех звеньев — CH = CH—CH = CH — вызывает уменьшение предельной поляризации на 12,1 %.

Флуоресцирующие вещества	P_0, %	$\tau\cdot10^9$, сек	$\tau_1\cdot10^9$, сек	v, Å^3	v_1, Å^3	$c\cdot10^6$	$\tau_2\cdot10^9$, сек
1,6-Дифурилгексадиен-1,5-дион-3,4	41,5	2,5	2,2	350	158	2,1	4,1
Дифурил-1,10-декатетраен-1,3,7,9-дион-5,6	29,4	1,6	2,1	215	276	2,0	3,3
Дифурил-1,9-декатетраен-1,3,9,9-дион-5	35,1	1,6	1,9	185	223	5,0	3,3

Примечание. P_0 — предельная поляризация в глицериновых растворах. Время возбужденного состояния: τ — измеренное флуорометром при 293°К в глицериновых растворах, τ_1 — найденное из измерений поляризации по формуле (1), τ_2 — измеренное флуорометром в спиртовом растворе при 77° К; v — объем, определенный по формуле (1), v_1 — объем, определенный по плотности в твердой фазе, c — концентрация в г см$^{-3}\cdot10^{-6}$.

2. Существенное влияние на величину предельной поляризации оказывает группа CO. Ее введение в полиеновую цепь вызывает уменьшение степени поляризации на 5,7%. Это можно видеть из сравнения значений предельной поляризации дифурил-1,9-декатетраена-1,3,7,9-диона-5 и дифурил-1,10-декатетраена-1,3,7,9-диона-5,6.

Длительности возбужденного состояния, определенные флуорометром и из поляризационных измерений, не совпадают, что можно объяснить отклонением формы флуоресцирующей молекулы от шарообразной. Величина отклонения не превышает 20 %.

Флуоресценция растворов исследованных веществ тушится анилином (рис. 2), другие же тушители — KaJ, NaJ, NaBr — на нее не действуют. В неполярном растворителе — гексане — выход флуоресценции крайне мал. Если в гексановый раствор постепенно добавлять полярный растворитель — этиловый спирт, то яркость свечения возрастает до некоторого максимального значения. Ход нарастания яркости показан на рис. 3. По оси абсцисс отложена концентрация полярной жидкости. Нагревание раствора сопровождается тушением свечения.

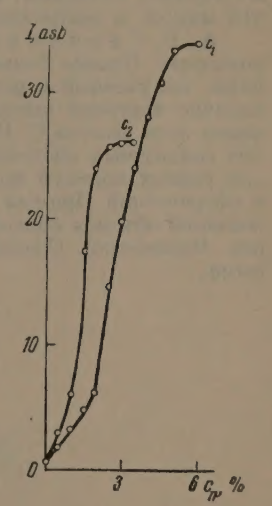


Рис. 3. Действие полярной жидкости на флуоресценцию гексанового раствора дифурил-1,9-декатетраен-1,3,7,9-диона-5 $c_1 = 1{,}87\cdot10^{-4}$ г см$^{-3}$, $c_2 = 3{,}80\cdot10^{-4}$ г см$^{-3}$

Мы считаем, что причиной возрастания яркости свечения является изменение взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем при введении полярных молекул.

Автор благодарит В. Л. Левшина за внимание, М. Д. Галанина — за помощь в флуорометрических измерениях, Б. А. Арбузова за предоставление веществ.

Казанский гос. педагогический и учительский институт

Цитированная литература

1. Волькенштейн М. В., Степанов Б. И., Ельяшевич М. А., Колебания молекул, т. I, стр. 29, 41.— ГИТЛ, 1949.
2. Вавилов С. И., Собр. соч., т. II, стр. 11,14.— АН СССР, 1952.
3. Левшин В. Л., Изв. АН СССР, Сер. физ. 40 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ А. М. САРЖЕВСКОГО и А. Н. СЕВЧЕНКО; П. Ф. НЕПОЧАТЫХ

Н. Д. Жевандров (по докладу А. М. Саржевского и А. Н. Севченко).— Различие определенных на опыте объемов молекул в растворе (в 2 раза), о котором шла речь, вполне объяснимо, так как данные цитированных работ получены с перерывом в 3 года и относятся к разным партиям глицерина. Глицерин (даже перегнанный) всегда содержит некоторую примесь воды, а чувствительность метода к растворителю продемонстрирована и в докладываемой работе.

Что касается истолкования результатов с точки зрения сольватных оболочек или различия макроскопической и молекулярной вязкостей, то нам кажется, что это спор о словах, так как физическая природа явления заключается во взаимодействии полей растворенных молекул с молекулами растворителя.

М. Д. Галанин (по докладам А. М. Саржевского и А. Н. Севченко; П. Ф. Непочатых).— Применение формулы Перрена для определения молекулярных объемов основано на двух предположениях: первое — микровязкость, играющая роль при вращении молекул, в точности равна макровязкости, измеряемой вискозиметром, и второе — молекула может быть моделирована твердым шариком с радиусом r, причем молекулярный объем равен $4/3\ \pi r^3$. Очевидно, оба эти предположения не могут быть сколько-нибудь строго обоснованы. Поэтому мне кажется, что применение этого метода для определения молекулярных объемов и, в частности, для решения вопроса о существовании «сольватных оболочек» неправильно. Можно ожидать согласия полученных значений молекулярного объема с истинным объемом молекулы только по порядку величины, и результаты должны интерпретироваться как указание на то, что микро- и макровязкости близки по величине.

А. Н. Севченко.— Различие между микро- и макровязкостью принципиально возможно. Однако большой экспериментальный материал по поляризационным измерениям, полученный в разное время многими авторами, с несомненностью доказывает наличие линейной зависимости между молекулярной и молярной вязкостью. На основании этих фактов С. И. Вавилов и предложил указанный метод для определения объема сольватных оболочек. На основании приведенных нами экспериментальных данных для разных молекул можно утверждать, что в растворителе форма молекулы близка к сферической. Прямым доказательством точности данного метода является совпадение значений объемов сольватных оболочек, определенных независимыми методами (Ф. Перрен, Маринеско). Следовательно, замечания М. Д. Галанина мы считаем неубедительными.

Поправка

В журнале «Известия АН СССР, Серия физическая» за 1958 г. (22, № 4) в статье А. В. Астафурова «Электрический пробой толстых слоев льда на импульсах» на стр. 419 рис. 1 и подпись к нему должны выглядеть следующим образом

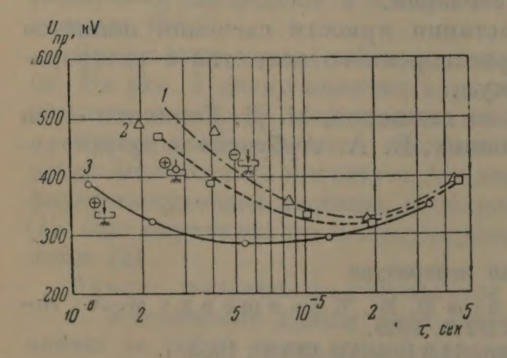


Рис. 1. Вольт-секундные характеристики льда. Толщина образца: $d=15$ мм при испытаниях в неоднородном поле при отрицательной (1) и положительной (3) полярности острия; $d=10$ мм в однородном поле (2)